Environment Canada Environnement Canada

GUIDANCE DOCUMENT FOR THE SAMPLING AND ANALYSIS OF METAL MINING EFFLUENTS

FINAL REPORT

Canada

EPS 2/MM/5 – April 2001
Minerals and Metals Division
Environmental Protection Service
Environment Canada

ENVIRONMENTAL PROTECTION SERIES

Sample Number:

EPS **3** / **HA** / **1**

Report number with the qualifier EPS 3/HA
Subject Area Code
Report Category
Environmental Protection Series

Categories

1	Regulations/Guidelines/Codes of Practice
2	Problem Assessment and Control Options
3	Research and Technology
4	Literature Reviews
5	Surveys
6	Social, Economic and Environmental Impact Assessments
7	Surveillance
8	Policy Proposals and Statements
9	Manuals

Subjects

AG	Agriculture
AN	Anaerobic Technology
AP	Airborne Pollutants
AT	Aquatic Toxicity
CC	Commercial Chemicals
CE	Consumers and the Environment
CI	Chemical Industries
FA	Federal Activities
FP	Food Processing
HA	Hazardous Wastes
IC	Inorganic Chemicals
MA	Marine Pollutants
MM	Mining and Ore Processing
NR	Northern and Rural Regions
PF	Paper and Fibres
PG	Power Generation
PN	Petroleum and Natural Gas
RA	Refrigeration and Air Conditioning
RM	Reference Methods
SF	Surface Finishing
SP	Oil and Chemical Spills
SRM	Standard Reference Methods
TS	Transportation Systems
TX	Textiles
UP	Urban Pollution
WP	Wood Protection/Preservation

New subjects and codes are introduced as they become necessary. A list of EPS reports may be obtained from Environmental Protection Publications, Environmental Protection Service, Environment Canada, Ottawa (Ontario) K1A 0H3, Canada.

© Minister of Public Works and Government Services Canada 2001

Environment Canada Environnement Canada

101-07410/

GUIDANCE DOCUMENT FOR THE SAMPLING AND ANALYSIS OF METAL MINING EFFLUENTS

FINAL REPORT

EPS 2/MM/5 – April 2001
Minerals and Metals Division
Environmental Protection Service
Environment Canada

Canada

Canadian Cataloguing in Publication Data

Main entry under title:

Guidance document for the sampling and analysis
of metal mining effluents

(Report; EPS 2/MM/5)
Issued also in French under title: Document d'orientation pour
l'échantillonnage et l'analyse des effluents de mines de métaux.
Includes bibliographical references.
ISBN 0-660-18239-4
Cat. no. En49-24/1-39E

1. Effluent quality -- Measurement.
2. Environmental sampling.
3. Mineral industries -- Environmental aspects.
4. Mineral industries -- Waste disposal.
I. Canada. Environment Canada.
II. Series: Report (Canada. Environment Canada); EPS 2/MM/5.

TD367.G84 2001 628.1'61 C00-980358-0

READERS' COMMENTS

Comments and inquiries about the content of this report should be addressed to:

Minerals and Metals Division
Environmental Protection Service
Environment Canada
Ottawa, Ontario
K1A 0H3

Additional copies of this report are available from:

Environmental Protection Publications
Environmental Technology Advancement Directorate
Environment Canada
Ottawa, Ontario
K1A 0H3

Review Notice

This report has been reviewed by officials of the Minerals and Metals Division, Environment Canada, and approved for publication. Approval does not necessarily signify that the contents reflect the views and policies of Environment Canada. Mention of trade names or commercial products does not constitute recommendation or endorsement for use.

This document does not purport to address all of the safety aspects associated with its use. Anyone using this document has the responsibility to consult the appropriate authorities and to establish health and safety practices in conjunction with any regulatory requirements prior to its use.

ABSTRACT

This document discusses sampling and chemical analysis considerations and procedures for use with metal mining effluents. The document stresses performance-based methods and how such methods should be applied to the mining industry. Data quality measures and objectives and overall quality control procedures are outlined for effluent sampling and analysis. References to suitable analytical methods are also provided.

The information presented is to support implementation of the proposed *Metal Mining Effluent Regulations* (MMER) under the *Fisheries Act* by Environment Canada.

More information on the *Metal Mining Effluent Regulations* and associated guidance documents is available on Environment Canada's Green Lane at www.ec.gc.ca/nopp/metals/english/index.cfm .

ACKNOWLEDGEMENTS

This document was written by:

Peter Fowlie	Cornerstone Science
Don Hart	Beak Consultants
Richard Turle	Environment Canada

with the kind assistance of:

Patrick Finlay	Environment Canada
Bill Blakeman	Environment Canada
Chris Doiron	Environment Canada

The following individuals provided input and useful reviews of the document:

Paul Rochon	Environment Canada
Liz Pastorek	Ontario Ministry of the Environment
Mark Powell	Ontario Ministry of the Environment
James Downie	ASL Analytical Service Laboratories Ltd.
Katherine Thomas	ASL Analytical Service Laboratories Ltd.
Allan Maynard	ASL Analytical Service Laboratories Ltd.
Charles Dumaresq	Environment Canada
Tim Lambert	Environment Canada
André Gauthier	Environment Canada
François Dumouchel	Environment Canada
Michel Simard	Gouvernement du Québec
Clint Smith	Natural Resources Canada
Richard Strub	Environment Canada
Tony Robles	Barrick Gold
Alan Penn	Cree Regional Authority
Sam El-Gohary	Government of Newfoundland and Labrador
Chung Chiu	Environment Canada
Wo Yuen	SRC Analytical
Barry Loescher	Phillips Analytical
Walter Sencza	Battle Mountain Canada Ltd.
Robert Phillips	Cameco Corporation
Snehal Lakhani	Environment Canada

TABLE OF CONTENTS

Summary ix

1.0 Introduction 1

2.0 Performance-Based Methods 3

3.0 Definitions 4

4.0 Parameters Measured 5

5.0 Sample Types 6

6.0 Sampling 7
- 6.1 Sampling – Standard Operating Procedures 7
- 6.2 Field QC Samples and Measurements 8
- 6.3 Location 8
- 6.4 Frequency 10
- 6.5 Sample Handling and Preservation 10
- 6.6 Field Log Book 11
- 6.7 Minimum Volume 11
- 6.8 Sample Packaging and Shipping 12
- 6.9 Field Quality Control Program 12

7.0 Laboratory Analysis 13
- 7.1 Selection of Analytical Methods 13
- 7.2 Analytical Methods – Standard Operating Procedures 16
- 7.3 External Quality Control Program 16
- 7.4 Internal Quality Control Program 17
- 7.5 Performance-Based Data Quality Objectives 17
- 7.6 Method Validation 18

8.0 Reporting of Data 19

References 20

List of Abbreviations 21

Appendix 1 Glossary of Terms 22

Appendix 2 Information Typically Included in a Sampling Standard Operating Procedure (SOP) 27

Appendix 3 Information Typically Included in an Analytical Method Standard Operating Procedure (SOP) 29

Appendix 4 Examples of Acceptable Methods 32

List of Tables

Table 1 Target Analytical Data Quality Objectives for Metal Mining Effluents 2

Table 2 Parameters Measured 5

Table 3 Appropriate Sampling Method Specifications 9

Table 4 Typical Laboratory Data Quality Performance 14

Table 5 Summary of Commonly Accepted Method Principles 15

SUMMARY

This document outlines performance-based method criteria to support implementation of activities related to the sampling and analysis of metal mining effluents under the proposed *Metal Mining Effluent Regulations* (MMER). The performance-based approach permits flexibility in the selection of procedures, as long as the target data quality objectives (DQOs) are achieved, and this can be demonstrated by reporting of appropriate quality assurance/quality control (QA/QC) data. The document identifies target DQOs and provides guidance on QA/QC activities by which data quality can be tracked and reported. It suggests sampling and analytical techniques and provides references to suitable analytical methods, which can be used to achieve the desired data quality.

Target DQOs are presented in terms of analytical precision and accuracy, as well as method detection limits (MDLs) and calibration criteria for a variety of chemical parameters relevant to metal mining effluents. These targets provide a benchmark against which the quality of the data can be evaluated. Data quality evaluations may trigger investigative or corrective actions and provide a basis for flagging any data of lesser quality for special consideration by data users.

Sampling techniques are discussed with respect to appropriate sampling locations and frequencies, sample volumes, containers, preservatives, holding times and field QC samples. The use of Standard Operating Procedures (SOPs) for sampling is recommended, and an outline is provided of information typically included in sampling SOPs. The importance of documenting the sampling effort is emphasized, and guidance is provided on use of field log books, sample labeling, shipping and custody records, and reporting of the sampling information.

Analytical techniques are discussed with respect to appropriate sample preparation, method principles and laboratory QC samples. The use of SOPs for analysis is recommended, and an outline is provided for information typically included in analytical SOPs. Method validation is discussed and use of validated methods is recommended. Guidance is provided on components of both internal and external QC programs to ensure that DQOs are achieved and that data quality can be demonstrated. The elements of complete data reporting are described. Laboratory accreditation is discussed in the context of external QC, and use of accredited laboratories is recommended.

1.0 INTRODUCTION

The purpose of this document is to outline performance-based method criteria to support implementation of activities related to the sampling and analysis of metal mine effluents under the proposed *Metal Mining Effluent Regulations* (MMER) that are to be promulgated by Environment Canada under the *Fisheries Act*. Data quality objectives (DQOs), quality assurance and quality control (QA/QC) criteria and examples of acceptable analytical methodology are included. The intent of the document is to provide performance-based guidance permitting flexibility in the procedures selected, examples of objectives to be achieved and suggestions as to how to make the process work. This document is intended for the use of mine environmental and operational staff and managers, Environment Canada Inspection and Enforcement personnel, and members of provincial environmental agencies and territorial water boards.

This document does not address water quality monitoring studies in the receiving environment. Recommended procedures and methods for receiving water quality monitoring are presented in Environment Canada's *Metal Mining Guidance for Aquatic Environmental Effects Monitoring*.

Sampling and analysis methods suggested in this document should not be considered as restrictive, but should be viewed rather as suggestions of methods to be used when there is no compelling reason to use alternatives. If the range of possibilities can be narrowed to a few reliable methods, the resulting data might be more comparable than they would be if many methods were used.

The performance-based approach allows organizations to adapt a method appropriate to their situation. The options chosen should, however, be documented as Analytical Methods or Standard Operating Procedures and used consistently. They should be available for review on request by an Inspector under the *Fisheries Act* or other federal or provincial/territorial legislation.

Analysis methods must be implemented by the regulated industry and their laboratories to provide data to comply with the proposed MMER. Some chemical parameters are regulated, with concentration limits specified in the proposed MMER, while others are characterization parameters. The latter do not have regulatory limits. Target DQOs for analysis are listed in Table 1.

Table 1 Target Analytical Data Quality Objectives for Metal Mining Effluents

Chemical Parameter	Precision	Accuracy	MDL[4]
Arsenic[1]	10% RSD[2]	100 ± 10%[3]	0.01 mg/L
Copper[1]	10% RSD	100 ± 10%	0.01 mg/L
Lead[1]	10% RSD	100 ± 10%	0.03 mg/L
Nickel[1]	10% RSD	100 ± 10%	0.02 mg/L
Zinc[1]	10% RSD	100 ± 10%	0.01 mg/L
Total Suspended Solids[1]	15% RSD	100 ± 15%	2 mg/L
Radium 226 (total)[1]	10% RSD	100 ± 10%	0.01 Bq/L
Total Cyanide[1]	10% RSD	100 ± 10%	0.01 mg/L
pH[1]	0.1 pH unit	0.1 pH unit	N/A
Aluminum	10% RSD	100 ± 10%	0.03 mg/L
Cadmium	10% RSD	100 ± 10%	0.002 mg/L
Iron	10% RSD	100 ± 10%	0.02 mg/L
Manganese	10% RSD	100 ± 10%	0.05 mg/L
Molybdenum	10% RSD	100 ± 10%	0.02 mg/L
Mercury	10% RSD	100 ± 10%	0.0001 mg/L
Selenium	10% RSD	100 ± 10%	0.005 mg/L
Uranium	10% RSD	100 ± 10%	0.02 mg/L
Fluoride	10% RSD	100 ± 10%	0.1 mg/L
Total Ammonia Nitrogen	10% RSD	100 ± 10%	0.25 mg/L
Nitrate+Nitrite	10% RSD	100 ± 10%	0.25 mg/L
Total Phosphorus	10% RSD	100 ± 10%	0.1 mg/L
Chloride	10% RSD	100 ± 10%	2.0 mg/L
Sulphate	10% RSD	100 ± 10%	5.0 mg/L
Calcium	10% RSD	100 ± 10%	0.2 mg/L
Magnesium	10% RSD	100 ± 10%	0.05 mg/L
Potassium	10% RSD	100 ± 10%	1.0 mg/L
Sodium	10% RSD	100 ± 10%	0.1 mg/L
Conductivity	10% RSD	100 ± 10%	5 µS/cm
Hardness	10% RSD	100 ± 10%	1.0 mg/L
Alkalinity	10% RSD	100 ± 10%	1.0 mg/L
Acidity	10% RSD	100 ± 10%	1.0 mg/L

NOTES:
[1] Prescribed deleterious substance under the proposed MMER; other parameters for characterization only.
[2] Relative standard deviation (RSD) at concentrations 10 times above the Method Detection Limit (MDL).
[3] Analyte recovery at concentrations 10 times above MDL.
[4] Mines participating in the MISA program should achieve MISA target MDLs if these are lower than those in Table 1.
N/A: Not applicable.

2.0 PERFORMANCE-BASED METHODS

A performance-based method specifies the data quality objectives (DQOs) that are to be achieved but leaves the laboratory and its customer to determine the chemical and instrumental procedures by which the DQOs are to be met. DQOs and performance standards are established based on the needs of the end users of the data. For the purposes of this Guidance Document, the end users are the regulated companies, Environment Canada inspectors and provincial compliance officers. Some DQOs can be specified as quantitative values, while others are qualitative descriptions. In either case a description of the procedure to be followed if the DQO is met or not met should be specified in Standard Operating Procedures. When DQOs are clearly defined, it is easy for the company or compliance officers to evaluate whether the criteria were met and to accept the data or ask for reruns.

The goal of a performance-based method is to provide reasonable flexibility in the choice of analytical method and instrument used. This allows for technical advances in measurement science to be implemented in the future and permits the analyst to modify methods to deal with the realities of the sample such as matrix effects, interferences, limitations in sample size, etc. It also allows for continuous improvement in the quality of laboratory operations.

DQOs and performance standards are needed for such method characteristics as precision, accuracy, method detection limit (MDL) and method validation for applicable sample types. Each of these method characteristics needs to have a logical, consistent and generally accepted definition that is used by both the laboratory and data user. The data quality results determined for each of these attributes should be within the required performance specifications needed by the end user of the data. If DQOs cannot be met due to problems with specific samples, the results for those samples should be flagged and explained in the data report.

Laboratories must demonstrate clearly their ability to work within a performance-based system. This is most easily done by participating in an accreditation program operated under ISO/IEC Guide 25, General Requirements for the Competence of Calibration and Testing Laboratories; taking part in relevant interlaboratory performance evaluation (PE) programs; and using a documented method validation process. ISO Standard 17025 will replace ISO/IEC Guide 25. The Canadian standard, numbered CAN-P-4D, is identical and will be available from the Standards Council of Canada web site (www.scc.ca).

3.0 DEFINITIONS

Many terms used in chemistry and in the reporting of chemical data are loosely defined or have a number of different possible definitions. Terms such as detection limit and quality control are commonly used, but often have quite different meanings to different people. It is important that the laboratory, the regulated company and compliance officers agree upon a common set of definitions. A glossary of technical terms relevant to the proposed MMER can be found in Appendix 1.

4.0 PARAMETERS MEASURED

Parameters relevant to the monitoring and characterization of metal mining effluents are listed in Table 2. Chemical Abstracts Service (CAS) numbers and required reporting units for the proposed MMER are also shown.

The regulated parameters are those recommended by the Assessment of the Aquatic Effects of Mining in Canada (AQUAMIN) final report (April 30, 1996). The rationale for these parameters is outlined in the AQUAMIN report. Many of the characterization parameters were also identified in the AQUAMIN report. These parameters are of interest either as effluent tracers or as modifiers of effluent toxicity. It should be noted that AQUAMIN referred to Total Suspended Matter (TSM), whereas this document and the proposed MMER refer to Total Suspended Solids (TSS). These two parameter names refer to the same parameter.

It should be noted that analyses of all of these parameters are carried out on the total unfiltered sample. Therefore, except for TSS, the analytical result will include all soluble and particulate matter. Arsenic includes species of all valences. Cyanide is the total cyanide including all the metal complexes of cyanide.

Table 2 Parameters Measured

Chemical Parameter	Symbol	CAS #	Reporting Units
Arsenic[1]	As	7440-38-2	mg/L
Copper[1]	Cu	7440-50-8	mg/L
Lead[1]	Pb	7439-92-1	mg/L
Nickel[1]	Ni	7440-02-0	mg/L
Zinc[1]	Zn	7440-66-6	mg/L
Total Suspended Solids[1][2]	TSS	None	mg/L
Radium 226 (total)[1]	^{226}Ra	None	Bq/L
Total Cyanide[1]	CN^-	57-12-5	mg/L
pH[1]	pH	None	pH units
Aluminum	Al	7429-90-5	mg/L
Cadmium	Cd	7440-43-9	mg/L
Iron	Fe	7439-89-6	mg/L
Manganese	Mn	7439-96-5	mg/L
Molybdenum	Mo	7439-98-7	mg/L
Mercury	Hg	7439-97-6	mg/L
Selenium	Se	7782-49-2	mg/L
Uranium	U	7440-61-1	mg/L
Fluoride	Fl	None	mg/L
Total Ammonia Nitrogen	Am-N	None	mg/L
Nitrate+Nitrite	N-N	None	mg/L
Total Phosphorus	TP	7723-14-0	mg/L
Chloride	Cl	None	mg/L
Sulphate	SO_4	None	mg/L
Calcium	Ca	7440-70-2	mg/L
Magnesium	Mg	7439-95-4	mg/L
Potassium	K	7440-09-7	mg/L
Sodium	Na	None	mg/L
Conductivity	Cond	None	µS/cm
Hardness	Hardness	None	mg/L
Alkalinity	Alk	None	mg/L
Acidity	Acidity	None	mg/L

NOTES:

[1] Prescribed deleterious substance under the proposed MMER; other parameters for characterization only.

[2] TSS is defined as any solid matter that is retained on a 1.5 micron pore filter paper after sample filtration and oven drying. The filter may not retain small colloidal particles.

5.0 Sample Types

Performance-based criteria found in this document apply to the final effluent discharge points of all Canadian metal mines subject to the proposed MMER, including base metal, iron ore, uranium and gold mines.

Sample types may include mine water effluent, mill process effluent, tailings impoundment area effluent, treatment pond or treatment facility effluent, seepage and surface drainage. Specifically excluded are in-plant samples such as effluents from unit operations, non-contact cooling water and recycle water. Samples of receiving water and the aquatic environment near the mine are also excluded. Requirements for water quality monitoring in the receiving environment are addressed through the metal mining Environmental Effects Monitoring (EEM) program.

6.0 SAMPLING

Personnel experienced in sampling activities and working under standard documented operating conditions should do the sampling. The objective of sampling is to collect a representative set of samples that is suitable for chemical analysis to assess compliance with the limits set by the regulations. Since compliance decisions are made from analysis of the sample, it is essential that the sample be properly taken in a quality-controlled manner for submission to a laboratory and that the sample be representative of the effluent stream being sampled.

The final discharge point in the metal mining industry is very often from a tailings pond. Tailings ponds typically have residence times measured in weeks or months. With such long retention times, the effluent chemistries are often fairly stable; changes are typically observed over the course of several days or weeks rather than hourly or daily. For this reason, weekly grab sampling is considered appropriate for the purpose of monitoring compliance with the proposed MMER, provided that the sampling location has been demonstrated to be the discharge of a pond with adequate retention time to provide consistency in the quality of the effluent. Grab samples can also highlight transient effects, which can occur with mining effluents.

Composite samples are also considered suitable in the proposed MMER. These can be collected using automatic sampling equipment (e.g., ISCO) with compositing over a 7- to 24-hour period, again with a weekly frequency. Samplers should be programmed to collect equal aliquots at regular intervals (e.g., hourly) over the compositing period. Composite samples can give a better representation of average effluent quality, particularly when transient effects are present.

Sampling in practice often requires work to be done under less than ideal conditions. The quality of data generated is closely related to the care given to the sampling equipment, as well as the expertise and training of the sampling staff. There are many considerations in collection of suitable samples. Site conditions often require changes to the sampling plans. Success is dependent upon keeping the goals of the sampling operation in mind, then recording and communicating any deviations from sampling plans, and their reasons, to the parties involved. A good knowledge of the principles of environmental sampling and a documented QC program will provide solutions to most sampling problems.

Although it is expected that the discharge samples from Canadian mines will not be hazardous to sampling personnel, some of the process chemicals and effluent constituents such as arsenic and cyanide can pose a personal hazard if they are in high concentration. The acids and bases used for sample preservation are hazardous, so samplers should consult material safety data sheets (MSDSs) for safe handling of these chemicals. The sampling locations may pose hazards to personnel if they are in remote or cold areas. A sampling plan should address these and other relevant safety issues.

The most common quality problems introduced in sampling are the mislabeling or switching of bottles, failure to add proper preservatives, improper storage conditions, sample contamination from sampling equipment or other sources, and holding time exceedance. It is recognized that the distance between the sampling point and the laboratory may make the time between sampling and analysis longer than recommended. This should be noted in the report. Each of these items should be addressed in the sampling plan.

Detailed information on sampling is available from several sources including the Ontario Ministry of Environment's *Protocol for the Sampling and Analysis of Industrial/Municipal Wastewater* (1994; a draft 1998 version is available) and Water Technology International's *Multi-Media Sampling Training Course Reference Manual* (1996). Samplers can also refer to *The Inspector's Guide: A Sampling Manual and Reference Guide for Environment Canada Inspectors* (1995) and *The Inspector's Safety Guide: A Field Guide for Environment Canada Inspectors* (1995).

6.1 Sampling – Standard Operating Procedures

Sampling should be planned and executed under Standard Operating Procedures (SOPs). SOPs should be written to describe exactly how, where and when a sample is to be taken and what happens to that sample. The goal of sampling SOPs is to ensure consistency of sampling over time, particularly when different people take the samples.

A sampling SOP should provide very specific instructions to the sampler on where the sample is to be taken, how to take the sample, and how to preserve and handle the sample. Appropriate sample collection, preservation and handling methods will vary by parameter (Table 3). The SOP also covers sampling materials, field QC samples, equipment calibration and use, transportation of the sample, submission to the laboratory, chain of custody and documentation required. In the event that a company has more than one effluent discharge point at a mine, a separate SOP or section of the SOP should address the specifics of sampling each discharge such as access, safety and transportation of the samples. Sampling SOPs should also discuss personnel qualifications and training, and specify safety procedures.

Although a sampling SOP is necessary, it is acceptable for the SOP to cite other documents for many of the details listed above. Failure to use a sampling SOP often results in inconsistent sampling over time, particularly when there are changes in sampling staff. Improvements in sampling and solutions to sampling problems are difficult to achieve or demonstrate without an SOP or equivalent documentation.

A suggested format for a sampling SOP is presented in Appendix 2.

6.2 Field QC Samples and Measurements

Field QC samples are used to determine if any errors are being introduced during the sampling process so that corrective action can be taken if necessary. It should be noted that field QC samples are distinct from laboratory QC samples, as they measure sampling effects in addition to laboratory effects.

The purpose of field QC samples is to establish background contamination and precision of sampling. This can be accomplished using field blanks and field duplicates. Field blanks are prepared by obtaining blank water from the laboratory to be used, sending it to the sampling location, handling the blank water with the sampling equipment where appropriate, and preserving it as appropriate in the field. This field blank should be treated just like the actual samples to the extent possible.

Field duplicates are two separate samples taken at the same time and location. Field duplicates are used to evaluate homogeneity of the sample stream and the ability of the sampling system to take the sample the same way every time. A field duplicate must be a completely separate sample taken from the sampling location, not a split of a single sample into two bottles. Split samples can be used to assess bias attributed to sub-sampling in the field.

Other types of QC samples such as field spikes can be used to observe sample stability during shipment and storage if deemed necessary, but the parameters regulated under the proposed MMER are unlikely to exhibit stability problems if samples are taken and preserved according to generally accepted procedures.

The number of field QC samples can be derived from statistical considerations. However, such calculations are often difficult, so general quality control rules based on experience can apply. Generally, field QC samples should make up 5% to 10% of the total number of samples. Thus, in an annual set of 52 final effluent samples, there should be three to five sets of QC samples, or approximately one set per quarter. The proportion of QC samples can be increased if necessary to monitor errors due to sampling and matrix heterogeneity, or if the total number of samples taken is low.

If field QC samples are not used, any inaccuracy or imprecision introduced in the sampling process will go undetected, which may lead to inappropriate characterization of the effluent.

Suggested field QC samples for each parameter are listed in Table 3.

Field measurements of pH and conductivity can be useful for quality assurance purposes. These measurements are recorded and should be in reasonable agreement with laboratory results. If they are not, a change in the sample prior to analysis or a sample mix-up or data transcription error may be indicated.

6.3 Location

The sampling location(s) under the proposed MMER must be the final discharge point(s) that is (are) identified by the owner or operator of the mine in accordance with the regulations. **Provisions must be made to collect a representative sample in the same manner and from the same location every time.** The sampling location must be selected where there

Table 3 Appropriate Sampling Method Specifications

Chemical Parameter	Bottle Type	Preservative	Typical Sample Volume	Maximum Storage Time	Sample Type	Field QC Samples
As[1]	Glass or plastic	HNO_3 to pH <2	100 mL	30 days	Grab or Composite	Blank, Duplicate
Cu[1]	Glass or plastic	HNO_3 to pH <2	500 mL	30 days	Grab or Composite	Blank, Duplicate
Pb[1]	Glass or plastic	HNO_3 to pH <2	500 mL	30 days	Grab or Composite	Blank, Duplicate
Ni[1]	Glass or plastic	HNO_3 to pH <2	500 mL	30 days	Grab or Composite	Blank, Duplicate
Zn[1]	Glass or plastic	HNO_3 to pH <2	500 mL	30 days	Grab or Composite	Blank, Duplicate
TSS[1]	Glass or plastic	None	500 mL	7 days at 4°C	Grab or Composite	Blank, Duplicate
^{226}Ra[1]	Glass or plastic	HNO_3 to pH <2	1000 mL	30 days	Grab or Composite	Blank, Duplicate
CN^-[1]	Glass or plastic	NaOH to pH >12	500 mL	7 days	Grab or Composite	Blank, Duplicate
pH	Glass or plastic	None	100 mL	4 days at 4°C	Grab or Composite	Duplicate, Field Measure
Al	Glass or plastic	HNO_3 to pH <2	500 mL	30 days	Grab or Composite	Blank, Duplicate
Cd	Glass or plastic	HNO_3 to pH <2	500 mL	30 days	Grab or Composite	Blank, Duplicate
Fe	Glass or plastic	HNO_3 to pH <2	500 mL	30 days	Grab or Composite	Blank, Duplicate
Mn	Glass or plastic	HNO_3 to pH <2	500 mL	30 days	Grab or Composite	Blank, Duplicate
Mo	Glass or plastic	HNO_3 to pH <2	500 mL	30 days	Grab or Composite	Blank, Duplicate
Hg	Glass with plastic-lined cap	HNO_3 to pH <2 and 0.5 mL $K_2Cr_2O_7$ or BrCl	200 mL	7 days	Grab or Composite	Blank, Duplicate
Se	Glass or plastic	HNO_3 to pH <2	500 mL	30 days	Grab or Composite	Blank, Duplicate
U	Glass or plastic	HNO_3 to pH <2	500 mL	30 days	Grab or Composite	Blank, Duplicate
Fl	Glass or plastic	None	50 mL	28 days	Grab or Composite	Blank, Duplicate
Am-N	Glass or plastic	H_2SO_4 to pH 1.5 to 2	100 mL	10 days	Grab or Composite	Blank, Duplicate
N-N	Glass or plastic	None	50 mL	5 days	Grab or Composite	Blank, Duplicate
TP	Glass or plastic	H_2SO_4 to pH 1.5 to 2	75 mL	30 days	Grab or Composite	Blank, Duplicate
Cl	Glass or plastic	None	50 mL	28 days	Grab or Composite	Blank, Duplicate
SO_4	Glass or plastic	None	50 mL	28 days	Grab or Composite	Blank, Duplicate

Table 3 Appropriate Sampling Method Specifications (cont'd)

Chemical Parameter	Bottle Type	Preservative	Typical Sample Volume	Maximum Storage Time	Sample Type	Field QC Samples
Ca	Glass or plastic	None	50 mL	28 days	Grab or Composite	Blank, Duplicate
Mg	Glass or plastic	HNO_3 to pH <2	500 mL	30 days	Grab or Composite	Blank, Duplicate
K	Glass or plastic	None	50 mL	28 days	Grab or Composite	Blank, Duplicate
Na	Glass or plastic	None	50 mL	28 days	Grab or Composite	Blank, Duplicate
Conductivity	Glass or plastic	None	75 mL	4 days	Grab or Composite	Blank, Duplicate Field Measure
Hardness	Glass or plastic	None	50 mL	28 days	Grab or Composite	Blank, Duplicate
Alkalinity	Glass or plastic	None	250 mL	1 day	Grab or Composite	Blank, Duplicate
Acidity	Glass or plastic	None	50 mL	28 days	Grab or Composite	Blank, Duplicate

NOTES:
Analytes with the same bottle and preservation requirements can be determined from the same bottle as long as sufficient volume is collected and storage times are respected. See also Table 5, note 3.
(1) Prescribed deleterious substance under the proposed MMER; other parameters for characterization only.

is reasonable mixing or turbulence so that it is possible to collect a representative sample of any solids, floating materials or separate phases that might exist in the sample stream. The sampling location must also represent the stream in which the flow is measured. These factors should be documented in the sampling SOP.

6.4 Frequency

The frequency of sampling and analysis is specified in the proposed MMER to be weekly, at least initially, for regulated parameters. However, there is provision to reduce the frequency of analysis for some parameters based on the results obtained.

6.5 Sample Handling and Preservation

Samples must be collected and preserved such that degradation or alteration of the sample is avoided. This involves using the containers and sample preservation chemicals listed in Table 3, and storing and transporting samples to a laboratory as soon as possible to complete chemical analysis within generally accepted holding times.

For metal mining effluents, it is generally acceptable to use high-density polyethylene (HDPE) containers as they are less expensive than glass and are less likely to break, especially if samples are inadvertently frozen. Glass bottles are also acceptable. Sample bottles should preferably be new and unused and should be purchased as certified clean. If bottles are to be reused, they should be cleaned and proofed by a documented cleaning procedure with a bottle lot number control system. If bottles are reused, cleanliness must be demonstrated by rinse analysis of cleaned bottles and by the use of blanks. Frequency of field blanks should be at least 5% of all samples, as noted in Section 6.2.

Chemical preservatives must be added where appropriate in quantities that do not materially dilute the samples, generally at less than 1% of the total sample volume. American Chemical Society (ACS) reagent or better grade chemicals should be used as preservatives to avoid introducing contamination. The same preservatives should be used for the samples and the field blanks. Bottles should generally not be precharged with preservatives, as concentrated preservatives can cause leaching of metals and other chemicals from the plastic. Zinc and lead have been used as lubricants in the production and stabilization of plastic bottles and, if present, may leach into the sample. Preservatives should be tested for contamination by the laboratory before use. In addition, preservatives should be added to reagent water and stored in the laboratory as reagent blanks to be analyzed concurrently with regular samples.

Samples should generally be cooled to between 2°C and 10°C for shipping and storage as soon as possible after collection. This is critical for pH, cyanide and TSS. Determination of pH should be as soon as possible after arrival in the laboratory and definitely within the maximum holding time.

Decisions need to be made on what to do with extraneous material in the sample such as sticks, floating material and grease. If these are deemed to be part of the sample, they should be included and the sampling system designed to include them. If they are to be excluded, this must be specified in the sampling SOP.

Samples must be clearly labeled with the date and time of sampling, location or source of the sample, whether the sample is a grab or composite, what preservatives were used, analysis required and the identity of the individual who collected the sample. The sample must be labeled in a manner that clearly identifies it and distinguishes it from all other samples. Labels must be filled out in indelible ink and fixed to the sample container such that they will not fall off when wet or during transport.

When a sample could be considered as evidence in an investigation, rigorous chain of custody procedures are required. Chain of custody requires demonstration that samples have not been tampered with at any point in handling and shipping and that the individuals in charge of the samples can be identified at every stage in the sampling and analysis operation. Sample labels, chain of custody forms and log books should be correctly and legibly filled out in ink, and the sample should have an intact chain of custody seal applied to the bottle cap. Individuals who receive the sample should sign the chain of custody form and understand the chain of custody procedures. If samples are to be shipped by courier under chain of custody, the samples should be sealed in a container with a chain of custody seal, which can be verified as intact (or not) by the receiver of the samples. Further details can be found in Environment Canada or provincial inspectors' manuals.

6.6 Field Log Book

The field log book is an integral part of the sampling program and forms the basis of the sampling record. Items documented in the log book are highly relevant to interpreting the subsequent laboratory data. These items should include recording of any measurements made in the field such as pH or conductivity, the label information noted above, any deviations from the sampling plan, and any other relevant observations about the sample or the sampling location. Sample handling requirements should be part of the sampling SOP and listed in the sampler's field log book.

Some of the most common deficiencies in field log books are failure to make planning notes, failure to make notes at the time events occur, failure to sign and date entries, and having too many people use the log book. The log book should stay in the custody of the sampler and should not be shipped with the samples. However, photocopies of relevant pages can be sent along with the samples to the laboratory if not all details are transferred to a laboratory submission sheet.

6.7 Minimum Volume

Sample volumes are important, since the sample taken must be large enough to be representative of such discharge characteristics as solids and floating material. The samples must also be of sufficient volume to complete all the chemical analyses required and accommodate laboratory quality control samples. Typical sample volumes are shown in Table 3, but volumes required should first be confirmed with the laboratory. It is often a good idea to send twice the volume of sample required to accommodate retests and quality control samples.

6.8 Sample Packaging and Shipping

Samples collected in the field must be sent quickly and safely to a laboratory for analysis. No matter how they are sent, samples should be packaged carefully so as to arrive unbroken. Broken samples not only represent a waste of time and money, they also constitute a safety hazard to the individual who unpacks them. Moreover, the labels of all the samples can be obliterated by one leaking bottle. Samples that are to be analyzed for pH and TSS should be sent in a cooler with ice or ice packs to keep them cool during shipping.

Samples should be sent along with corresponding request for analysis forms or chain of custody forms supplied by the laboratory that is to receive the samples. These forms should be filled out completely and should specify which analyses are requested, identify that the samples are for regulatory purposes, and list any other specific requirements.

In Canada, the *Transport of Dangerous Goods Act* (TDG) requires that each shipment of dangerous material be packaged properly and accompanied by prescribed documentation. The acids and bases used as preservatives for metal mining effluent parameters may require compliance with TDG. Normally, samples for analysis can be exempt from TDG if the package is less than 10 kg in weight and is labeled "Test Samples". Shipping documents must contain the name and address of the shipper. Nitric acid is exempt if its concentration is less than 20%, which is the case with preserved samples but may not be the case with the preservative container itself. Transport Canada or a shipping company can provide detailed advice, but it is best to confirm any information received by referring to the regulations.

6.9 Field Quality Control Program

Companies that conduct sampling pertaining to the proposed MMER should operate a documented internal quality control program. This should include maintenance of sampling records so that all sampling information can be associated with laboratory results for each sample, cross-checking of field measurements with laboratory results (e.g., for pH or conductivity), corrective actions when large sampling errors or field-lab discrepancies are indicated, equipment maintenance, and staff training and evaluation programs.

7.0 LABORATORY ANALYSIS

Laboratory analysis should be carried out in a qualified laboratory by trained personnel operating under quality-controlled conditions and using documented SOPs. Information typically included in an analytical method SOP is presented in Appendix 3. It is recommended that laboratories that are accredited under ISO/IEC Guide 25 be used to generate data for any federal or provincial regulation.

7.1 Selection of Analytical Methods

The performance-based approach allows for selection of analytical methods that will meet the data quality objectives of the proposed MMER. The methods selected should meet the criteria in this document plus any other objectives defined by the mine operator, Environment Canada and other relevant regulatory agencies. The project manager and the laboratory need to confirm that the parameters of interest will be measured unambiguously and that holding times can be met. The laboratory and analysis method should be selected before the sample is collected to ensure that the laboratory sample requirements are met.

Methods selected should be generally accepted and in common use in laboratories in Canada. The overall method principle should be peer reviewed, widely documented and readily available so that it can be located easily for details. Unpublished and in-house analytical methods often lack documented SOPs, validation and quality information and are difficult to review.

The methods chosen should be capable of reliably measuring any concentration that approaches the maximum authorized concentrations under the proposed MMER (i.e., any concentration above about one-tenth of the maximum authorized grab sample concentration). The precision and accuracy objectives of Table 1 are achievable at this one-tenth concentration, which is approximately 10 times the MDL for the regulated metal parameters. Typical data quality performance for a competent laboratory is illustrated in Table 4.

For metals, absorption or emission lines can be subject to interference or overlap. Spectral overlap and inter-element correction factors should be recognized and used. Both the instrument manual and the technical literature should be consulted to find possible interference.

For ^{226}Ra, other radionuclides or other isotopes of radium can provide interfering emissions. If the radon emanation method is used, sufficient time must elapse for decay of short-lived isotopes.

For TSS, a glass fibre filter with 1.5 µm particle retention is required. The filter should be dried at 104°C to constant weight before and after the sample is filtered using the filter paper.

The pH of samples must be measured using a pH meter with appropriate electrodes. Indicator paper is not appropriate for measurement of samples, but is acceptable to confirm that sufficient acid or base has been added for preservation of the samples for other analyses. pH can be measured at the sampling site, provided that proper calibration and quality control procedures are used. In the event that on-line pH monitors are used, the output from the on-line monitor must be verified and recorded monthly by the operator.

For cyanide, colourimetric, ion selective electrode and ion chromatographic methods are often used. Each of these methods has its own specific interferences, which have to be recognized. Interference due to sulfur species, cyanate and thiocyanate are well known, and methods exist to accommodate these interferences. Cyanide can exist as a number of metal complexes, which are difficult to break down during analysis. Strong acid digestion and distillation is generally used for such samples. Since the chemistry of each mine's effluent is different, validation should include interference studies and should demonstrate the ability of the method to recover complex cyanides expected at that mine.

Suggested method principles that can be used when providing data to the proposed MMER are presented in Table 5. This table is not intended to be comprehensive. References for examples of acceptable methods are provided in Appendix 4. The instrumental methods are generally preferred over colourimetric methods, since they are less labour intensive. Any of these methods or alternatives that are selected by the regulated companies or their laboratories must be validated for use in those laboratories, and the validation should be documented.

Table 4 Typical Laboratory Data Quality Performance

Chemical Parameter	MDL and Units	Single Lab Precision (difference between duplicates)		Single Lab Accuracy (recovery of spiked blank)		Single Lab Accuracy (recovery of spike from a sample)	
		Average (%)	Standard Deviation (%)	Average (%)	Standard Deviation (%)	Average (%)	Standard Deviation (%)
As	0.01 mg/L	1.3	1.6	101	1.7	100	2.5
Cu	0.005 mg/L	1.4	2.0	101	1.5	100	1.7
Pb	0.005 mg/L	1.5	2.0	99.8	1.9	100	1.7
Ni	0.01 mg/L	2.2	2.3	99.9	2.0	99.7	2.4
Zn	0.01 mg/L	1.8	2.3	100	1.4	99.8	1.6
TSS	2.0 mg/L	11	11	99.1	8.9	N/A	N/A
^{226}Ra	0.01 Bq/L	7.1	2.8	104	6.2	N/A	N/A
CN^-	0.01 mg/L	6.7	5.9	93.9	7.2	99.6	4.7
pH	NA	0.2	0.1	100	0.3	N/A	N/A
Al	0.002 mg/L	1.0	1.4	101.6	2.1	101.7	2.1
Cd	0.003 mg/L	0.5	1.2	100.3	2.1	100.6	2.9
Fe	0.006 mg/L	1.1	1.8	100.8	1.7	100.2	1.4
Mn	0.001 mg/L	1.5	2.1	101	1.6	100.7	2.0
Mo	0.006 mg/L	1.2	2.4	99.8	1.7	100.3	1.6
Hg	0.00006 mg/L	1.1	1.4	101.4	2.8	100.4	2.8
Se	0.00003 mg/L	1.4	2.1	10.9	1.3	101.5	1.7
U	0.15 mg/L	N/A	N/A	98.6*	3.0*	99	4.0
Fl	0.488 mg/L	4.0	3.9	99	2.8	97.3	9.5
NH_3-N	0.1 mg/L N	2.5	3.7	97.6	4.7	92.7	18.3
NO_2	0.345 mg/L	1.6	2.8	103	6.7	97.5	5.2
NO_3	0.345 mg/L	3.8	4.5	98.1	3.5	97.3	4.9
TP	0.182 mg/L P	4.2	4.2	101	5.7	97.1	8.3
Cl	0.0460 mg/L	1.7	2.2	97.3	2.3	100.4	2.6
SO_4	0.907 mg/L	2.4	2.5	100.1	2.7	100	3.6
Ca	0.002 mg/L	1.1	0.9	100.8	1.6	100.4	2.1
Mg	0.0004 mg/L	1.3	1.1	101.1	1.7	101.3	2.4
K	0.236 mg/L	0.9	0.7	100.9	2.4	98.4	2.8
Na	0.050 mg/L	2.9	2.8	99.9	1.7	99.1	1.5
Conductivity	0.428 µmhos/cm	0.3	0.7	99.5	1.8	N/A	N/A
Hardness	3.50 mg/L $CaCO_3$	4.8	12.1	100	1.4	88.3*	19.4*
Alkalinity	5.5 mg/L $CaCO_3$	1.5	1.3	100.1	1.4	100.1*	0.2*
Acidity	3.0 mg/L $CaCO_3$	2.1*	3.3*	97.5*	3.9*	N/A	N/A

NOTES:
N/A: Not applicable.
Most data in Table 4 are from 30 sequential QC samples run in WTI Environmental Chemistry Laboratory (concentrations approximately 10 times MDL).
QC data for ^{226}Ra were supplied by SRC Analytical using the gross alpha counting method.
* Value calculated on fewer than 30 data points.

Table 5 Summary of Commonly Accepted Method Principles

Parameter	Sample Preparation	Normally Accepted Methods	Lab QC Samples
As	Acid Digestion	HGAA, GFAA, ICPMS, ICP	Blk, Dup, Ref, Spk
Cu	Acid Digestion	AA, GFAA, ICP, ICPMS, Colourimetry	Blk, Dup, Ref, Spk
Pb	Acid Digestion	AA, GFAA, ICP, ICPMS, Colourimetry	Blk, Dup, Ref, Spk
Ni	Acid Digestion	AA, GFAA, ICP, ICPMS, Colourimetry	Blk, Dup, Ref, Spk
Zn	Acid Digestion	AA, GFAA, ICP, ICPMS, Colourimetry	Blk, Dup, Ref, Spk
TSS		Filter and dry at 104°C[1]	Blk, Dup, Ref[4]
^{226}Ra	Co-precipitation with $BaSO_4$	α spectrometry, radon emanation, α counting[2]	Blk, Dup, Ref, Spk
CN^-	Acid Distillation	Colourimetry ion selective electrode ion chromatography	Blk, Dup, Ref, Spk
pH	Stir at room temperature	pH meter and electrode[3]	Dup
Al	Acid Digestion	AA, GFAA, ICP, ICPMS, Colourimetry	Blk, Dup, Ref, Spk
Cd	Acid Digestion	AA, GFAA, ICP, ICPMS, Colourimetry	Blk, Dup, Ref, Spk
Fe	Acid Digestion	AA, GFAA, ICP, ICPMS, Colourimetry	Blk, Dup, Ref, Spk
Mn	Acid Digestion	AA, GFAA, ICP, ICPMS, Colourimetry	Blk, Dup, Ref, Spk
Mo	Acid Digestion	AA, GFAA, ICP, ICPMS	Blk, Dup, Ref, Spk
Hg	Acid Digestion	CVAA, CVAFS, HGAA, ICP, ICPMS	Blk, Dup, Ref, Spk
Se	Acid Digestion	HGAA, GFAA, ICP, ICPMS, Colourimetry	Blk, Dup, Ref, Spk
U	Acid Digestion	AA, GFAA, ICP, ICPMS, Colourimetry	Blk, Dup, Ref, Spk
Fl	As appropriate for measurement system	Colourimetry, ion selective electrode, or ion chromatography	Blk, Dup, Ref, Spk
Am-N	Distillation	Colourimetry, ion selective electrode, titration or ion chromatography	Blk, Dup, Ref, Spk
NO_3+NO_2	As appropriate for measurement system	Colourimetry or ion chromatography	Blk, Dup, Ref, Spk
TP	Digestion with 5:1 ratio of HNO_3 to H_2SO_4	Colourimetry or ICP	Blk, Dup, Ref, Spk
Cl	As appropriate for measurement system	Ion chromatography, colourimetry or titration	Blk, Dup, Ref, Spk
SO_4	As appropriate for measurement system	Ion chromatography	Blk, Dup, Ref, Spk
Ca	Acid Digestion	AA, ICP, ICPMS	Blk, Dup, Ref, Spk
Mg	Acid Digestion	AA, ICP, ICPMS	Blk, Dup, Ref, Spk
K	Acid Digestion	AA, ICP, ICPMS	Blk, Dup, Ref, Spk
Na	Acid Digestion	AA, ICP, ICPMS	Blk, Dup, Ref, Spk
Conductivity	As appropriate for measurement system	On-line analyzer, meter	Blk, Dup
Hardness	As appropriate for measurement system	Titration, or calculation by concentration of Ca and Mg	Blk, Dup
Alkalinity	As appropriate for measurement system	Titration	Blk, Dup
Acidity	As appropriate for measurement system	Titration	Blk, Dup

NOTES:

(1) Use glass fibre filter with 1.5 µm pore size.

(2) Suitable if the total α activity is less than the limit for ^{226}Ra.

(3) pH can be measured by an on-line analyzer, provided that a split grab sample taken monthly agrees with the result of the on-line analyzer.

(4) Infusorial earth can be used as a reference for TSS.

LEGEND:

AA	Atomic absorption spectrophotometry (flame)
CVAA	Cold vapor generation atomic absorption spectrophotometry
CVAFS	Cold vapour atomic fluorescence spectrometry
HGAA	Hydride generation atomic absorption spectrophotometry
GFAA	Graphite furnace atomic absorption spectrophotometry
ICP	Inductively coupled plasma emission spectrometry
ICPMS	Inductively coupled plasma mass spectrometry
Colourimetry	Colourimetric wet chemistry
Blk	Blank
Dup	Duplicate
Ref	Reference standard
Spk	Spiked sample

7.2 Analytical Methods – Standard Operating Procedures

Chemical analysis methods, once selected, should be documented as Standard Operating Procedures (SOPs) within the laboratory. An example of items useful in a chemical analysis SOP is presented in Appendix 3.

7.3 External Quality Control Program

It is strongly recommended that laboratories selected to provide analysis data pertaining to any regulation be accredited under ISO/IEC Guide 25 for the relevant chemical parameters. In Canada, the Canadian Association for Environmental Analytical Laboratories (CAEAL) and the Province of Quebec operate laboratory accreditation programs.

The CAEAL assessment program is currently based on the application of Canadian National Standard CAN/CSA-Z753-95 – Requirements for the Competence of Analytical Environmental Laboratories. The Canadian Standards Association, in co-operation with CAEAL, prepared CAN/CSA-Z753-95. It takes the generic requirements of ISO/IEC Guide 25, the internationally recognized accreditation standard, and makes these requirements specific to environmental laboratories. It will be reviewed or replaced during 2000.

The requirements include a well-documented quality assurance/quality control (QA/QC) program, as well as demonstrated proficiency in analysis of performance evaluation (PE) samples. Based on a site audit by CAEAL assessors and successful analysis of PE samples, the laboratory is accredited for particular chemical parameters. The assessment and accreditation is updated every two years.

Users of laboratories should verify that their laboratory is currently accredited for the chemical parameters of interest. Accreditation information is available on the Standards Council of Canada web site (www.scc.ca/certific/labs.html).

Laboratories that provide analysis data pertaining to the proposed MMER should demonstrate proficiency in analysis of PE samples for the relevant parameters whenever such PE samples are available. CAEAL provides suitable PE samples for all of the proposed MMER parameters except ^{226}Ra. Results of any PE sample analysis should be made available to compliance officers and program managers upon request. Corrective action must be documented for any deficiencies identified by the PE program.

Additional information on the CAEAL accreditation program can be found by contacting:

> Canadian Association for Environmental Analytical Laboratories
> 265 Carling Avenue, Suite 300,
> Ottawa, ON, K1S 2E1 — Tel.: (613) 233-5300
> www.caeal.ca

In Quebec, the Centre for Expertise in Environmental Analysis of Quebec (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec) deals with the accreditation of private, municipal and institutional laboratories in order to comply with provincial regulations. The accreditation program is based in power granted to the Minister in article 118.6 of the Law on the Quality of the Environment of Quebec (Loi sur la qualité de l'environnement du Québec [L.R.Q., chap. Q-2]).

The Accreditation Program for Environmental Analysis Laboratories (Programme d'accréditation des laboratoires d'analyse environnementale [PALAE]) is made up of a set of standards and requirements governing the quality assurance procedures for laboratories. It was drawn up in 1984 to ensure the quality of the analyses performed by laboratories accredited for the supervision of drinking water, groundwater, industrial and municipal waste waters, sludge from water purification plants, contaminated soil, dangerous wastes, grease and oil wastes and atmospheric emissions. The program's objective is to ensure and maintain a sufficiently high level of analytical quality that the clients making use of these laboratories may call upon their services with confidence in the analytical information generated.

The PALAE process ensures the reliability of the analytical results produced by accredited laboratories. It rests mainly on "performance evaluations," permitting the verification of analytical capability of accredited laboratories using quality control samples or reference materials. Furthermore, laboratory audits are carried out, allowing the application of quality management and quality assurance procedures to be verified.

More information about this accreditation program can be found by contacting:

Centre d'expertise en analyse
environnementale du Québec
Service de l'accréditation
360, rue Franquet, bureau 40
Sainte-Foy, QC, G1P 4N3
Tel.: (418) 646-6898
www.menv.gouv.qc.ca/ceaeq/index.htm

7.4 Internal Quality Control Program

Laboratories that provide analysis data pertaining to the proposed MMER should operate a documented internal quality control program. This should include items such as calibration schedules, use of quality control samples, established control specifications with corrective actions if specifications are not met, data validation, equipment maintenance, and staff training and evaluation programs. Guidance on internal quality control is outlined in ISO/IEC Guide 25 and CAN/CSA-Z753-95. Another good reference is *Quality Assurance of Chemical Measurements* by John K. Taylor (1987).

7.5 Performance-Based Data Quality Objectives

Performance-based DQOs can be expressed in terms of method detection limit, precision, accuracy, calibration criteria, and type and frequency of quality control samples. Suggestions for numerical DQOs are given in Table 1. Laboratories contributing data pertaining to the proposed MMER should be able to produce a report similar to that in Table 4.

Method detection limit (MDL) is defined as the lowest concentration that can be distinguished from zero at the 99% confidence interval. It is calculated by analyzing seven or more replicate low-level standards and calculating their 99% confidence level. Good examples of MDL calculations are given by the Ontario MISA program and the AWWA Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. Laboratory MDLs should be about a factor of 10 less than the required lowest concentration for discharges specified in the regulations.

Precision is the degree of agreement among replicate analyses of a sample, usually expressed as the standard deviation. Precision reflects random errors and is a measurable and controllable parameter.

Precision can be separated into two further concepts, repeatability and reproducibility. Repeatability is the closeness of agreement between successive measurements of the same parameter carried out under the same conditions. Repeatability means the standard deviation obtained from the same analytical run and is called within-run precision. Reproducibility is the closeness of agreement between the results of measurement of the same parameter carried out under changed conditions of measurement. Reproducibility means the standard deviation obtained measuring the same sample in different analytical runs and is called between-run precision. Between-run precision includes variability due to calibration on different days, instrument drift and many other factors.

For purposes of the proposed MMER, reproducibility, or the day-to-day variability, should be used to assess precision. Precision must be estimated by processing separate sample aliquots through the entire analytical method. A laboratory must monitor its precision and be able to report precision using several days of recent data. For the metals, radium and cyanide, precision should be within 10%, and for TSS it should be within 15%, at concentrations greater than 10 times the MDL. For pH, precision should be within ± 0.1 pH unit.

Accuracy is concerned with the correctness or closeness of a measurement to the true value of a parameter in a sample. Accuracy is measured as per cent recovery of known concentrations such as certified reference materials, spiked samples or reference samples prepared by the laboratory and analyzed as samples.

Bias is a systematic error caused by something in the measuring system resulting in the data being high or low. This is usually reflected in the accuracy measure, although some systematic errors may be picked up in the precision measure. Bias can be caused by a number of factors including contamination, mechanical losses, spectral interference, calibration errors or the influence of different operators. Bias can also be introduced by blank correction procedures. If blank correction is performed, the procedure and the blank value used should be noted in data reports.

Whether data are considered accurate or inaccurate is relative to the final use of the data. Errors of 10% to 20% are often considered acceptable in environmental data. A laboratory must monitor its accuracy and be able to report it using several days of recent data. For the metals, radium and cyanide, accuracy should be within 10%, and for TSS it should be within 15%, at

concentrations greater than 10 times the MDL. For pH, accuracy should be within ± 0.1 pH unit.

Calibration criteria (procedures) as outlined in this section should be met unless other methods that are currently accredited under ISO/IEC Guide 25 are used.

For arsenic, metals and cyanide, on each day that analyses are performed, the laboratory must prepare a calibration curve using calibration standards at a minimum of three concentrations plus a blank. The standards should contain the analytes of interest and be within the applicable concentration range of the samples as they are presented to the instrument. The lowest concentration standard should be within a factor of 10 of the MDL. The chemical matrix of the standards presented to the instruments should be chemically similar to that of the prepared samples. For each calibration standard, there should be a check standard from a separate source to check for consistency with the calibration standard. Samples must be prepared such that they are within the calibration range of the instrument.

For radium, the count rates and counting efficiency of the counter or spectrometer should be confirmed using a standard ^{226}Ra source at the beginning and end of each counting run. The physical matrix of the standard counting source presented to the instruments should be similar to that of the prepared samples.

For TSS, calibration of the analytical balances must be checked each day with traceable check weights and the results written in the balance log book. Balances must be inspected by qualified individuals and serviced as necessary, at least annually.

For pH, calibration must be done with certified (e.g., NIST traceable) pH buffers, which should bracket the pH of the samples. A check pH buffer with a pH value different from that of the calibrating buffers should be analyzed to ensure the continued suitability of the primary buffer used to calibrate the pH meter.

For all analyses, the calibration standard should be verified on a daily basis with a check standard that is prepared independently of the calibration standard. The lowest calibration standard should be within a factor of 10 of the MDL.

Laboratory quality control (QC) samples are samples of known or defined composition, which are treated like analytical samples and processed through the entire analytical method. Quality control samples should include:

- blanks – analysis of deionized water to ensure that there is no contamination due to laboratory procedure;
- duplicates – a replicate analysis of a homogeneous sample to show method precision;
- spikes – a replicate sample spiked with a known amount of stock standard solution to show both method precision and accuracy and to check for any interferences; and
- reference materials – a National Institute of Standards and Technology (NIST) or other suitable certified reference material to show method accuracy.

All of the above laboratory QC samples should be run regularly. Results should be compared to DQOs and be used to flag sample results where DQOs are not met. Control samples should be run at a minimum frequency of 10% of the samples for analysis. Quality records should be kept and should be available for inspection. Control charts are a very useful form of quality record.

7.6 Method Validation

Before analyzing any samples, the laboratory should demonstrate that the selected analytical methods can provide valid data under practical conditions in the laboratory. The laboratory should have in place a method validation process and data to demonstrate that validation has occurred and that the methods chosen can meet the DQOs.

The uncertainty of the results, detection limits, selectivity of the analysis, and robustness of the analysis in the hands of different staff should be tested and documented. Techniques used for validation include results obtained on certified or other reference materials, comparison of results with data obtained using other methods, interlaboratory comparison data, systematic assessment of factors that could influence the results, and assessment of uncertainty based on accuracy and precision. The influence of instrumental, human and environmental factors should be considered.

Method validation should be documented in a report with a statement that the method is fit for use on mining effluent samples.

8.0 REPORTING OF DATA

The chemical analysis results should be reported to the regulated company within a time frame agreed to by all parties. The data should be reported accurately, clearly, unambiguously and objectively, in accordance with any specific instructions received. These instructions should clearly reflect any requirements of the appropriate regulation. Results are reported as a test or analysis report and should include all relevant data needed to assess the validity of the data. Items that should appear in a data report include:

- report title (e.g., Test Report, Report of Analysis, Quality Report);
- name, address and location of the laboratory and the site tested;
- unique identification of the report so it can be traced easily (serial number, group number, etc.);
- name and address of the client;
- identification or description of the sample tested;
- condition of the test item (unpreserved, leaking bottle, etc.);
- date of sample receipt; date of report;
- identification of the analysis method and description of any non-standard tests;
- reference to sample date and sampling method (grab sample, time-proportioned composite sample, etc.);
- deviations from the usual test method (filtering, pH adjustment, standard addition, etc.);
- the analytical result with units clearly identified;
- statement indicating whether the results were corrected for blanks;
- laboratory and field quality control data, identified as such;
- qualification flags to indicate if samples did not meet DQOs or other QC tests (sample size too small, etc.);
- signature of accountable person and date authorized;
- clear identification of any subcontractors;
- updates or corrections to reports, clearly identified as such; and
- client notification if new information invalidates reports already issued.

Data below the analytical detection limit should be clearly reported as such along with the applicable MDL for that sample.

Sampling information should accompany laboratory results in reporting of data from the regulated company to regulatory authorities. At a minimum, this information should indicate when, where and how the samples were collected, with reference to SOPs as needed. It should include any data qualifications based on a review of field QC data and sampling records, and should identify a company contact who can supply additional sampling information as needed.

REFERENCES

AQUAMIN Working Groups 7 and 8. April 30, 1996. Assessment of the Aquatic Effects of Mining in Canada (AQUAMIN) Final Report. Prepared for the AQUAMIN Steering Group.

AWWA, AHPA, WEF. 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th Edition.

Canadian Standards Association. 1995. Requirements for the Competence of Environmental Laboratories. CAN/CSA-Z753-95. Available from Canadian Standards Association, 178 Rexdale Boulevard, Toronto, ON, M9W 1R3.

Cothern, C. Richard, and Paul A. Rebers, eds. 1990. Radon, Radium and Uranium in Drinking Water. Lewis Publishers Inc.

Environment Canada. 1995. The Inspector's Guide: A Sampling Manual and Reference Guide for Environment Canada Inspectors. ISBN 0-662-23513-4. First Edition.

Environment Canada. 1995. The Inspector's Safety Guide: A Field Guide for Environment Canada Inspectors. ISBN 0-662-23533-9. First Edition.

Environment Canada. 2001. Metal Mining Guidance for Aquatic Environmental Effects Monitoring. Version 1. April 2001.

ISO/IEC Guide 25 and Standard 17025. Available from Standards Council of Canada, 45 O'Connor Street, Suite 1200, Ottawa, ON, K1P 6N7 or from the Council's web site (www.scc.ca).

Keith, Lawrence H. 1991. Environmental Sampling and Analysis: A Practical Guide. Lewis Publishers Inc.

Ontario Ministry of Environment and Energy. August 1994. Protocol for the Sampling and Analysis of Industrial/Municipal Wastewater. ISBN 0-7778-1880-9. Toronto: Queen's Printer. (A draft 1998 version is available from the Ontario Ministry of Environment.)

Taylor, John K. 1987. Quality Assurance of Chemical Measurements. Lewis Publishers Inc.

Water Technology International. 1996. Multi-Media Sampling Training Course Reference Manual. Prepared for Environment Canada's Office of Enforcement.

List of Abbreviations

AA	Atomic Absorption (Spectrophotometry)
ACS	American Chemical Society
AQUAMIN	Assessment of the Aquatic Effects of Mining in Canada
AWWA	American Water Works Association
CAEAL	Canadian Association for Environmental Analytical Laboratories
CSA	Canadian Standards Association
CVAA	Cold vapor generation atomic absorption (Spectrophotometry)
CVAFS	Cold vapour atomic fluorescence spectrometry
DQO	Data Quality Objective
GFAA	Graphite Furnace Atomic Absorption (Spectrophotometry)
HDPE	High-Density Polyethylene
HGAA	Hydride Generation Atomic Absorption (Spectrophotometry)
ICP	Inductively Coupled Plasma (Emission Spectrometry)
ICPMS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
ISCO	ISCO Inc., Environmental Division, Lincoln, NE
ISO	International Organization for Standardization
MDL	Method Detection Limit
MISA	Municipal Industrial Strategy for Abatement
MMER	*Metal Mining Effluent Regulations*
MSDS	Material Safety Data Sheet
NIST	National Institute of Standards and Technology
NRC	National Research Council
NWRI	National Water Research Institute
PE	Performance Evaluation
QA/QC	Quality Assurance/Quality Control
RRF	Relative Response Factor
RSD	Relative Standard Deviation
SCC	Standards Council of Canada
SOP	Standard Operating Procedure
SRC	Saskatchewan Research Council
TDG	Transport of Dangerous Goods
TSM	Total Suspended Matter (= TSS)
TSS	Total Suspended Solids (= TSM)
WEF	Water Environment Federation
WTI	Wastewater Technology Institute

APPENDIX 1 GLOSSARY OF TERMS

Acceptable	evaluation rating indicating that laboratory being audited is following the audit guidelines and fulfilling all test requirements.
Accuracy	the combination of bias and precision of an analytical method that reflects the closeness of a measured value to the true value of a sample.
Analyst	a qualified person responsible for work of analyzing and reporting tests according to accepted and current procedure.
Analyst Intervention	an action on the part of the analyst that is a deviation from normal method procedure.
Analyte	a physical or chemical parameter that is measured in a chemical analysis.
Analyte Spike Recovery	recovery of analyte spike added to sample prior to sample preparation. Determination of spike recovery is based on results provided by spiked and unspiked sample. Used to account for matrix effects and sample preparation losses.
Blank	the measured value obtained when a target analyte or parameter is not supposed to be present during measurement. Used to monitor contamination and purity of test supplies and materials.
Calibration	a set of operations that establish, under specified conditions, the relationship between values indicated by a measurement instrument or measuring system and the corresponding known values of the material being measured.
Calibration Curve	relationship used to define the relation between analyte concentration and analytical response. Normally, at least three to five appropriately placed calibration standards are needed to adequately define the curve. The curve should incorporate a low standard not exceeding 10 times the detection limit. Analytical response, where appropriate, is zeroed using a reagent blank. Standards and samples must have equivalent reagent backgrounds.
Certified Reference Samples	reference samples with concentration values certified by a recognized standards supplier (e.g., NIST, NRC and NWRI).
Chain of Custody	written train of signatures or appropriate identification of the person(s) responsible for the content and security of information, sample(s) or other material.
Check Standard	a standard that is prepared independently of the calibration standard and used to validate the calibration standard.
Chemical Preservation	appropriate chemical manipulation of a sample that facilitates optimum preservation or target parameter of analyte.
Confidence Intervals	limits of confidence for a set of values using the formula: $$\text{confidence limits} = \overline{X} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$$
Control Chart	graphical plot of test results with respect to time or sequence of measurement upon which control and warning limits are set to guide in detecting whether the system is in a state of control.

Control Limits	limits or combination of limits that, when exceeded, trigger analyst intervention. These limits may be defined statistically or based on protocol requirements. Control limits may be assigned to method blanks, check standards, spike recoveries, duplicates and reference samples.
Data Quality Objectives (DQOs)	predefined criteria for the quality of data generated or used in a particular study, so as to ensure that the data are of suitable quality to meet the needs of the program.
Detection Limit	the smallest concentration or amount of parameter or analyte that can be measured with a stated level of confidence or quality assurance.
Documentation	evidence of relevant written or printed material that contains authorization and/or instructions.
Duplicate	a quality control sample, often chosen randomly from a batch of samples, that undergoes separate but identical sample preparation and analysis, and whose purpose is to monitor method precision and sample homogeneity, that contains a deteriorous substance.
Effluent	for purposes of this document, effluent as defined by the proposed MMER includes mine water effluent, mill process effluent, tailings impoundment area effluent, treatment pond or treatment facility effluent, seepage and surface drainage.
Field Blank	a quality control sample in which the target analytes or parameters are not present, which is taken to a field or sampling site. Used to monitor contamination of samples during sampling, preservation, handling and transportation. It also monitors the purity of preservation materials.
Field Duplicate	a quality control sample taken randomly during sampling by collecting a separate but duplicate sample from the sampling site, whose purpose is to monitor repeatability of the sampling process. A field duplicate must be a completely separate sample taken from the source, not simply a split of a single sample.
Flag	a record, signal or symbol used to alert an observer of a notable deviation from an expected result or method.
Gravimetric Measurement	measurement by weight.
Holding Time	time elapsed between sample collection and sample preparation and/or analysis as required.
Laboratory	a body or part of an organization that is involved in calibration and/or testing.
Linearity	a simple straight-line relationship between two variables, functions or characteristics. Linearity is often demonstrated using linear regression with a coefficient of variation (r^2) of greater than 0.995.
Material Safety Data Sheets (MSDSs)	written information that defines and describes pertinent physical and chemical characteristics that affect safety, transportation, incompatibility with other materials, flammability, storage and handling of contained material.
Matrix	the material or substance, form or state in which the analyte is embedded.

Matrix Spike	a sample aliquot to which a known amount of target analyte has been added.
Method Blank	a quality control sample that is free of the target parameter or analyte and that undergoes the same analysis procedure as the unknown sample. Used to monitor possible contamination sources.
Method Detection Limit (MDL)	the smallest concentration at which the true physical and chemical characteristics of a target analyte or parameter can be measured and statistically distinguished from zero at a specified confidence level (usually 99%).
Non-Conformances	items, actions, data and/or substitutions that have taken place regarding the analytical test that are deviations from expected results and/or procedures.
Parameter	a limit, state, constant or defined physical and/or chemical characteristic that describes a variable or group of variables and is the subject of a test.
Precision	the degree of agreement among replicate analyses of a sample, usually expressed as the standard deviation. Precision is affected by random errors and is a measurable and controllable parameter. Precision can be separated into two further concepts, repeatability and reproducibility. Repeatability is the closeness of agreement between successive measurements of the same parameter carried out under the same conditions (within runs). Reproducibility is the closeness of agreement between the results of measurement of the same chemical carried out under changed conditions of measurement (between runs). Between-run precision includes variability due to calibration on different days, instrument drift and many other factors.
Quality Assurance (QA)	an integrated system of internal and external activities involving quality planning, quality control, quality assessment, quality reporting and quality improvement to ensure that data meet the needs of users.
Quality Manager	a person who has responsibility and authority to implement and maintain a quality system.
Quality System	a functional unit or network accountable for connecting and recording all procedures and actions relating to and affecting the degree of excellence.
Reagent	a substance or component used in preparation, preservation and analysis of a sample or standard.
Reagent Blank	a quality control sample that contains only the reagents used in an analytical test procedure. Used to monitor contamination problems and purity.
Reference Material	a material, consisting of one or more substances, whose properties are sufficiently well established to be used for the calibration of instruments and equipment.
Reference Samples	samples, including matrix spikes, with known analyte concentrations. Used to assess analytical accuracy.

Relative Response Factor (RRF)	ratio of slopes provided by calibration curves for analyte and corresponding internal standard (or surrogate and corresponding internal standard). Calibration curves may be determined by two precisely determined calibration points. Analytical responses must be demonstrated to be linear.
Sample	a portion of a lot or population consisting of one or more single units.
Sample Analysis	all procedures carried out on a sample and standards subsequent to sample preparation. Includes any chemical alteration to sample as well as subsequent measurement.
Sample Collection	all procedures carried out on a sample at the time of sample collection, including filtration to (i) remove unwanted material from the sample or (ii) isolate the sample.
Sample Container	a receptacle used to collect and seal a sample; it is matrix-specific and ensures contaminant-free preservation of target analyte or parameter.
Sample Preparation	all procedures used on samples and corresponding standards, before analysis.
Sample Preservation	physical or chemical action(s) needed to secure and protect target analyte or parameter integrity within a sample.
Sample Pretreatment	all pretreatment procedures carried out on a collected sample prior to sample preparation or analysis, including removal of unwanted material, removal of moisture, sub-sampling and homogenization.
Significant Figures	numerical digits considered to be statistically important in representation of a quantity.
Spiked Blank	a blank matrix (e.g., reagent water) to which a known amount of target analyte has been added; it is analyzed using the same materials and methods as the samples. The control sample is used to assess recovery in the absence of sample interferences.
Spiked Sample	a control item to which a known quantity of target analyte has been added that is analyzed using the same material and methods as the client sample. Used to monitor matrix effects and sample preparation losses. $\% \text{ Recovery} = \frac{\text{Measured Conc.} - \text{Unspiked Conc.}}{\text{Expected Spike Conc.}} \times 100$
Standard Operating Procedure (SOP)	a written document that details methods of analysis, operation or action. Techniques and procedures that are thoroughly prescribed and that are accepted as the method for performing certain routine or repetitive tasks.
Storage Conditions	conditions relevant to sample integrity during sample transport and sample storage at the laboratory.
Traceability	the property of an item such as a record, method, measurement or qualification that completely demonstrates the origin or validity of the item.
Units	the descriptor used to indicate the type or scale of measurement that is reported as a numerical (e.g., mg/L = milligrams per litre).

Validation	signature and title of laboratory employee who is responsible for the confirmation and reliability of test results and for minimizing transcription errors.
Validator	a laboratory employee, often a supervisor, who is responsible for the confirmation of analytical results generated by a qualified analyst.
Warning Limit(s)	a boundary or combination of limits that, when exceeded, triggers analyst intervention.

APPENDIX 2 INFORMATION TYPICALLY INCLUDED IN A SAMPLING STANDARD OPERATING PROCEDURE (SOP)

The purpose of a sampling SOP is to provide a description of the type, location and number of samples to be taken, and to detail all quality control (QC) measures, equipment and procedures. The SOP also identifies personnel, training requirements and responsibility levels. Safety issues should also be addressed in the SOP, if not addressed in other documentation such as a field safety plan or manual. It is often an advantage for an organization to have a standard format for SOPs.

Information useful in a sampling SOP includes:

Objectives

Provide a statement of objectives and goals explaining why the sample is to be taken and what will be done with the sample and the resulting data.

Summary of the sampling procedure

Briefly describe the sampling location(s), the matrix to be sampled, chemicals to be analyzed, sampling equipment to be used, and field QC procedures. This section should be written such that it can be transferred directly to final reports where a brief description of sampling is needed.

Safety considerations

List known chemical and physical hazards as well as methods to safely address these factors. Note the location of material safety data sheets (MSDSs) and detail personal protective equipment that might be needed.

Responsibility

Specify who is to collect the sample and what qualifications are needed in sampling staff. Specify who has prepared and validated the sampling plan.

Equipment and supplies

Describe exactly what is to be used, what specifications and grades of equipment and materials are to be used. State where material can be purchased and provide a list of typical suppliers. List cleaning procedures and reagent preparation instructions.

Sampling and sample size

Document the exact proposed sampling procedure, including:

- Location and timing of sampling
- Container sizes, types and numbers
- Labels and labeling requirements
- Field log books
- Sampling devices
- Equipment calibration
- Minimum sample volumes
- Compositing requirements
- Preservation instructions
- Chain of custody procedure
- Transportation instructions
- Field measurements and observations needed (temperature, weather, etc.)

Quality control

Discuss the number and types of field QC samples and where to take them. Also discuss how QC sample results will be used (e.g., to flag other sample results). If possible, provide a checklist of activities needed to ensure sample quality.

Corrective action

List any anticipated deviations from the sampling procedure or deviations experienced in the past. Actions expected from the samplers when they encounter problems may be listed. Discuss what actions a sampler can take for future improvement or resampling if field data quality objectives are not met.

Documentation required

Note that field notes or log books should contain details on:

- Site name
- Exact location
- Weather conditions
- Date and time of arrival and departure

- Names of people present
- Name of sample collector
- Sample numbers, time, method of collection
- QC samples, time, method of collection
- Sampling equipment, method, description
- Calibration data
- Appearance of the outfall and the sample (photographs may be useful)
- Measurements taken on-site (pH, temperature, flow)
- Deviations from the plan (if needed)
- What laboratory is to be used; when and how sample is to be sent
- Any issues and concerns arising before, during or after the sampling activity
- Signature of accountable person and the date

Sampling report

List all items to be included in the report.

Pollution prevention procedures

Outline procedures for safe disposal of samples, reagents, wash water, etc.

Decontamination and clean-up procedures

List washing procedures for sampling equipment, and storage procedures and locations.

Definitions

Define any terms that are new or that could be misinterpreted, and explain technical jargon used.

APPENDIX 3 INFORMATION TYPICALLY INCLUDED IN AN ANALYTICAL METHOD STANDARD OPERATING PROCEDURE (SOP)

The purpose of an analytical SOP is to provide a description of the analyses to be performed, and to detail all quality control (QC) measures, equipment and procedures. The SOP also identifies personnel, training requirements and responsibility levels. Safety issues should also be addressed in the SOP. The SOP should discuss any standard worksheets or forms to be used and how they are used to prevent errors or omissions. It is often an advantage for an organization to have a standard format for SOPs.

Information useful in an analytical SOP includes:

Scope and application

Explain what parameters are to be analyzed, the concentration range, and to what sample matrices the method is applicable. A table of parameters analyzed might be appropriate here. Discuss the situations where this method may be used.

Summary of method principle

Provide a brief summary description of the method principle, including but not limited to sample handling, sample preparation and method of analysis. This section should be written such that it can be copied directly into data reports if asked for a method description.

Safety considerations

Note the location of material safety data sheets (MSDSs). Explain particular hazards involved with the samples, analytes and reagents (e.g., acid digestion with presence of cyanide compounds can pose health risks).

Interferences, contamination control, limitations

Describe what interferes with the method and what steps must be taken to control errors caused by interfering chemical, physical or other factors. Discuss possible sources of contamination or loss that are particular to this method. Discuss any limitations of the method such as unavoidable interferences or shortcomings.

Equipment, reagents, supplies specifications

Describe exactly where the materials can be purchased, what has previously been purchased, what the specifications are and why those specifications are important. This section explains exactly what materials to get and where to get them.

Reagents, water and standards

List all reagents that are used and what grade of chemicals are needed. This will include all solvents, reagents and calibration standards, as well as specific wash or dilution water types if necessary. Complete preparation instructions for reagents used in the analysis should be given. Labeling requirements and shelf life for reagents must be specified. Also specify dilutions for stock and working standards commonly used.

Apparatus/equipment

List all instruments, glassware and consumables. Provide a complete description of the equipment or apparatus used, including model number or part number if applicable.

Glassware preparation

Provide a detailed description of glassware preparation procedures or refer to a glassware cleaning SOP.

Sampling and sample size

Specify the method of field preservation and storage. Holding times, container type and any sample pretreatment such as shaking, removal of unwanted material, homogenization, etc. are described. The sample size refers to the usual amount of sample taken and might be a maximum or minimum amount of material that can be used without dilution or concentration. Sample storage and preparation of quality control samples can be explained. A detailed description of sample bottle requirements, cleaning and preparation procedures, or references to a glassware cleaning SOP should be included in this section.

Sample preparation and extraction

Describe how the sample is digested, extracted or otherwise manipulated to transform the sample into something that can be analyzed for the parameters of interest. This section can be quite detailed. It should discuss method options and criteria for selecting those options. Since the digestion step can involve hazards to the analyst, the hazards should be reiterated in this section.

Sample analysis procedure

Describe all steps in the analysis of a sample, including sample preparation. Included in this section are subsections on Method Calibration and Method Quality Control. Instructions on the operation of instruments or ancillary procedures (e.g., glassware cleaning, instrument start-up) may reference manufacturer instructions.

Quality control samples

Describe how QC samples are prepared and used:

- Method blanks
- Duplicates
- Spikes
- Reference materials

Are any other quality control samples needed or are there any special considerations for this analysis?

Method calibration

Note what materials and concentrations are used for calibration, and that the lowest concentration needs to be less than 10 times the method detection limit (MDL). Note how many calibration points are used. How is the calibration handled–by the instrument, a PC program, graph paper, etc.? After how many samples should the calibration be repeated? Is it to be repeated at the end of the sample run? What deviation from the initial calibration is tolerated in subsequent calibrations? What is the mathematical formula to use? Are response factors used, standard additions, internal or external standards? Are different analytes added together to give a total response?

Instrument operation/measurement procedure

Discuss how any instruments used are started or set up. List the usual operating parameters or settings. The run format for a particular analysis can be specified. Each run usually begins with the analysis of standards, followed by quality control samples and analytical samples that could be run in a specific order. The order may be fixed by the analysis system or may be somewhat flexible. Control and warning limits based on historical data should be listed here. This section can refer to an instrument operating manual if the manual provides detailed operating information.

Calculations

Describe how the calibration curve is used to calculate sample values. How are data, quality control samples and method detection limits reported? What are the reporting units? All calculations and formulae that are required to generate data should be shown in this section. Any blank correction used should be noted in the data report. Any qualifiers that are reported with the data should be defined (e.g., ND, Tr, LT, <, etc.) so they are not misunderstood. An example of the correct use of significant digits for this analysis should also be given.

Detection limit and method validation

Use historical data, if possible, to provide a statement of MDL, precision of duplicates, recovery of standards, spikes and reference samples. Provide a statement on the average and standard deviation of recoveries. Performance in round robins and laboratory certifications for this method should be listed. The calculations and method for determining MDLs should be stated.

Corrective actions/intervention

Describe any deviations from accepted practices or standard conditions with respect to sample handling and analysis. Areas for consideration include but are not limited to condition of sample container, preservation of sample, condition of sample, duplicate precision, absolute value of method blank, spike recoveries, check standard data and external reference material results.

Pollution prevention procedures and disposal of samples/reagents

State any procedures for safe disposal or destruction of samples or reagents. Are there specific considerations as to how waste can be minimized and

environmental harm avoided during the analysis and disposal of reagents, consumables and samples?

References

Provide literature references for the method.

Definitions

Explain any terms that apply to this method so that analysts clearly understand the terminology.

Appendices

Add any relevant background information.

APPENDIX 4 EXAMPLES OF ACCEPTABLE METHODS

Acceptable analytical methods include but are not limited to the following. Although these methods are current at the time of writing, laboratories must ensure that they keep up-to-date with future revisions of methods and documents.

Arsenic

Ontario MOE method E3302A – Determination of Arsenic, Selenium and Antimony in Liquid Industrial Wastes and Landfill Leachates by Hydride Generation – Flameless Atomic Absorption Spectrophotometry, June 12, 1997.

Alberta Research Council ICP-MS Method – Arsenic, October 1, 1996; Speciation of Arsenic (III) and (V), 1999.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, Method 3114 – Arsenic and Selenium by Hydride Generation/Atomic Absorption Spectrometric Method, 1998.

MEF-MA. 200 – *Mét. 1.0 : Détermination des métaux; méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon.*

Metals

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, Method 3120 – Metals by Plasma Emission Spectroscopy, 1998.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, Method 3111 – Metals by Flame Atomic Absorption Spectrometry, 1998.

Ontario MOE method E3094B – Determination of Metals in Final Effluent, Industrial Waste and Landfill Leachates by Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry, June 5, 1997.

Alberta Research Council (by A. Wittmeier and S. Wu) – Metals by Inductively Coupled Argon Plasma Mass Spectrometry, 1996.

MEF-MA. 200 – *Mét. 1.0 : Détermination des métaux; méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon.*

Total suspended solids

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, Method 2540 D – Total Suspended Solids Dried at 103–105°C, 1998.

Alberta Research Council – Solids, Total Suspended (Gravimetric Method), October 1, 1996.

Ontario MOE method E3188B – The Determination of Solids in Liquid Matrices by Gravimetry, June 5, 1997.

MEF-MA. 115 – *S.S. 1.0 : Effluents – Détermination des solides en suspension totaux et volatils; méthode gravimétrique.*

Radium 226

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Edition, Method 7500 – Radium, 1995.

Ontario MOE method E3001A – The Determination of Gross Alpha and Beta Activity in Water, May 10, 1997.

CANMET – National Uranium Tailings Program – Radioanalytical Methods Manual, NUTP-3E, ISBN 0-660-12138-7.

Cyanide

Alberta Research Council – Cyanide, Total (Automated Pyridine – Barbituric Acid Method), October 1, 1996.

Ontario MOE method E3015A – Determination of Total Cyanide Aqueous Samples by Colourimetry, May 11, 1999.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, Method 4500 – Cyanide, 1998.

OI Analytical Method, Method OIA-1677: Available Cyanide by Flow Injection, Ligand Exchange, and Amperometry, USEPA, July 7, 1998, Federal Register (63 FR 36810).

MEF-MA. 300 – *CN 1.0 : Eaux – Détermination des cyanures totaux; méthode colorimétrique automatisée avec la pyridine et l'acide barbiturique.*

pH

Ontario MOE method E3218 – The Determination of Conductivity, pH and Alkalinity in Water and Effluents by Potentiometry, June 12, 1997.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, Method 4500 – pH Value, 1998.

MEF-MA. 100 – *pH 1.0 : Détermination du pH; méthode électrométrique.*

Selenium

Ontario MOE method E3302A – Determination of Arsenic, Selenium and Antimony in Liquid Industrial Wastes and Landfill Leachates by Hydride Generation – Flameless Atomic Absorption Spectrophotometry, February 2, 1996.

Alberta Research Council ICP-MS Method – Selenium, October 1, 1996.

MEF-MA. 204 – *Se 1.0 : Détermination du sélénium; méthode automatisée par spectrophotométrie d'absorption atomique après digestion et formation d'hydrures.*

Mercury

Ontario MOE method E3301 – The Determination of Mercury in Liquid Industrial Waste, Landfill Leachate and Sewage Samples by Cold Vapour – Flameless Atomic Absorption Spectrophotometry (HYD-FAAS), June 12, 1997.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, Method 3112 – Metals by Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrometry, 1998.

MEF-MA. 200 – *Hg 1.0 : Détermination du mercure; méthode par spectrophotométrie d'absorption atomique, génération de vapeur.*

Alberta Research Council – Ultra Trace Level Total Mercury in Waters, 1999.

Fluoride

Ontario MOE method E3369 – The Determination of Fluoride in Water, Leachates and Effluents by Colourimetry, February 19, 1998.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, Method 4500 – Fluoride, 1998.

MEF-MA. 300 – *F 1.0 : Détermination des fluorures; méthode colorimétrique.*

Ammonia nitrogen

Ontario MOE method E3366 – The Determination of Ammonia Nitrogen, Nitrite Nitrogen, Nitrite Plus Nitrate Nitrogen and Reactive Ortho-Phosphate in Water, Sewage, Leachate and Industrial Effluents by Colourimetry, June 5, 1997.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, Method 4500 – Ammonia, 1998.

MEF-MA. 300 – *N 1.0 : Détermination de l'azote ammoniacal; méthode colorimétrique automatisée avec le salicylate de sodium.*

Nitrate and nitrite

Ontario MOE method E3366 – The Determination of Ammonia Nitrogen, Nitrite Nitrogen, Nitrite Plus Nitrate Nitrogen and Reactive Ortho-Phosphate in Water, Sewage, Leachate and Industrial Effluents by Colourimetry, June 5, 1997.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, Method 4500 – Nitrate, 1998.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, Method 4500 – Nitrite, 1998.

MEF-MA. 315 – *NO3 1.0 : Effluents – Détermination des nitrates et nitrites; méthode colorimétrique automatisée avec le sulfate d'hydrazine et le N.E.D.*

Total phosphorus

Ontario MOE method E3036 – The Determination of Total Phosphorus in Water by Colourimetry (Dorset), June 5, 1998.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, Method 4500 – Phosphorus, 1998.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, Method 3120 – Metals by Plasma Emission Spectroscopy, 1998.

MEF-MA. 315 – *P 1.0 : Effluent – Détermination du phosphore total, digestion à l'autoclave avec le persulfate; méthode colorimétrique automatisée.*

Alberta Research Council – Total Phosphorus, October 1, 1996.

Chloride

Ontario MOE method E3016 – The Determination of Chloride in Drinking Water, Surface Water, Sewage and Industrial Waste by Colourimetry, September 21, 1999.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, Method 4500 – Chloride, 1998.

MEF-MA. 300 – *Ions 1.0 : Eaux – Détermination des anions; méthode par chromatographie ionique.*

Sulfate

Ontario MOE method E3172 – The Determination of Sulphate in Water by Automated Ion Chromatography (IC), December 6, 1999.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, Method 4500 – Sulfate, 1998.

MEF-MA. 300 – *Ions 1.0 : Eaux – Détermination des anions; méthode par chromatographie ionique.*

Major cations (Ca, Mg, K, Na)

Ontario MOE method E3217 – The Determination of Cations in Water, Sewage, Health Samples, Industrial Waste and Landfill Leachates by Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS), June 12, 1997.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, Method 4500 – Calcium, 1998.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, Method 4500 – Magnesium, 1998.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, Method 4500 – Potassium, 1998.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, Method 4500 – Sodium, 1998.

Conductivity

Ontario MOE method E3218 – The Determination of Conductivity, pH and Alkalinity in Water and Effluents by Potentiometry, January 12, 2000.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, Method 2510 – Conductivity, 1998.

MEF-MA. 115 – *Cond 1.0 : Effluents – Détermination de la conductivité; méthode électrométrique.*

Hardness

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, Method 2340 – Hardness, 1998.

Alkalinity

Ontario MOE method E3218 – The Determination of Conductivity, pH and Alkalinity in Water and Effluents by Potentiometry, January 12, 2000.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, Method 2320 – Alkalinity, 1998.

Acidity

Ontario MOE method E3248 – The Determination of pH and Acidity in Water by Potentiometry and Titrimetry, October 26, 1999.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, Method 2310 – Acidity, 1998.

Environnement Canada Environment Canada

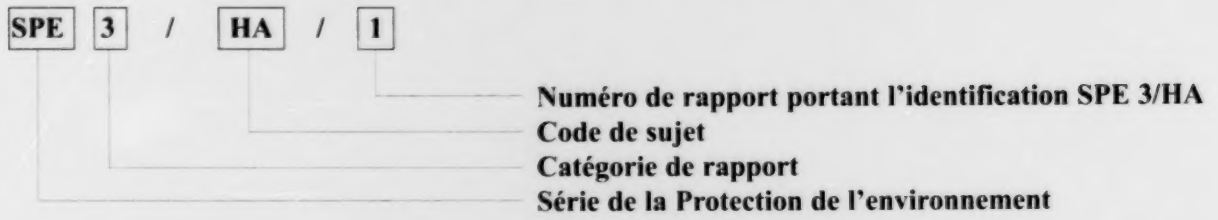
DOCUMENT D'ORIENTATION POUR L'ÉCHANTILLONNAGE ET L'ANALYSE DES EFFLUENTS DE MINES DE MÉTAUX

SPE 2/MM/5 – Avril 2001
Division des minéraux et des métaux
Service de la protection de l'environnement
Environnement Canada

Canada

SÉRIE DE LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Exemple de numérotation :



Catégories

1	Règlement/Lignes directrices/ Codes de pratiques
2	Évaluation des problèmes et options de contrôle
3	Recherche et développement technologique
4	Revues de la documentation
5	Inventaires, examens et enquêtes
6	Évaluations des impacts sociaux, économiques et environnementaux
7	Surveillance
8	Propositions, analyses et énoncés de principes généraux
9	Guides

Sujets

AG	Agriculture
AN	Technologie anaérobie
AP	Pollution atmosphérique
AT	Toxicité aquatique
CC	Produits chimiques commerciaux
CE	Consommateurs et environnement
CI	Industries chimiques
FA	Activités fédérales
FP	Traitement des aliments
HA	Déchets dangereux
IC	Produits chimiques inorganiques
MA	Pollution marine
MM	Exploitation minière et traitement des minéraux
NR	Régions nordiques et rurales
PF	Papier et fibres
PG	Production d'électricité
PN	Pétrole et gaz naturel
RA	Réfrigiration et conditionnement d'air
RM	Méthodes de référence
SF	Traitement des surfaces
SP	Déversements de pétrole et de produits chimiques
SRM	Méthodes de référence normalisées
TS	Transports
TX	Textiles
UP	Pollution urbaine
WP	Protection et préservation du bois

Des sujets et des codes supplémentaires sont ajoutés au besoin. On peut obtenir une liste des publications de la SPE en s'adressant aux Publications de la Protection de l'environnement, Service de la protection de l'environnement, Environnement Canada, Ottawa (Ontario) K1A 0H3.

© Ministère des Travaux publics et des Services gouvernementaux Canada, 2001

Environnement Canada Environment Canada

DOCUMENT D'ORIENTATION POUR L'ÉCHANTILLONNAGE ET L'ANALYSE DES EFFLUENTS DE MINES DE MÉTAUX

RAPPORT FINAL

SPE 2/MM/5 – Avril 2001
Division des minéraux et des métaux
Service de la protection de l'environnement
Environnement Canada

Canada

Données de catalogage avant publication

Vedette principale au titre :

Document d'orientation pour l'échantillonnage et l'analyse
des effluents de mines de métaux

(Rapport; SPE 2/MM/5)
Publ. aussi en anglais sous le titre : Guidance document for the
sampling and analysis of metal mining effluents.
Comprend des références bibliographiques.
ISBN 0-660-96389-2
N° de cat. En49-24/1-39F

1. Eaux usées -- Qualité -- Mesure.
2. Échantillonnage (Écologie).
3. Mines -- Industrie -- Déchets -- Élimination.
4. Mines -- Industrie -- Aspect de l'environnement.
I. Canada. Environnement Canada.
II. Coll. : Rapport (Canada. Environnement Canada); SPE 2/MM/5.

TD367.G84 2001 628.1'61 C00-980359-9

AVIS AUX LECTEURS

Prière de faire parvenir vos commentaires et demandes de renseignements à :

Division des minéraux et des métaux
Service de la protection de l'environnement
Environnement Canada
Ottawa (Ontario)
K1A 0H3

Pour obtenir d'autres exemplaires du rapport, prière de s'adresser à :

Publications de la Protection de l'environnement
Direction générale de l'avancement des technologies environnementales
Environnement Canada
Ottawa (Ontario)
K1A 0H3

MISE EN GARDE

Le présent rapport a été examiné par des fonctionnaires de la Division des minéraux et des métaux d'Environnement Canada et approuvé en vue de sa publication. Cette approbation ne signifie pas nécessairement que le contenu reflète les vues et les politiques d'Environnement Canada. La mention d'une marque de commerce ou d'un produit commercial dans ce document ne signifie pas qu'ils sont approuvés par Environnement Canada.

Ce document ne prétend pas couvrir tous les aspects de sécurité associés au sujet traité. Il incombe au lecteur de consulter les autorités compétentes et d'établir préalablement les pratiques d'hygiène et de sécurité à utiliser conjointement avec les exigences réglementaires existantes.

RÉSUMÉ

Le présent document examine les questions et les procédures se rapportant à l'échantillonnage et à l'analyse chimique des effluents de mines de métaux. Il met l'accent sur les méthodes axées sur la performance et la façon de les appliquer dans l'industrie minière. Il présente un aperçu des mesures et des objectifs de qualité des données, des procédures générales de contrôle de la qualité pour l'échantillonnage et l'analyse des effluents, ainsi que des références à des méthodes d'analyse appropriées.

L'information fournie vise à appuyer la mise en œuvre du *Règlement sur les effluents des mines de métaux* (REMM) proposé par Environnement Canada en vertu de la *Loi sur les pêches*.

Pour de plus amples informations au sujet du *Règlement sur les effluents des mines de métaux* proposé et d'autres documents d'orientations pertinents, veuillez consulter la Voie verte d'Environnement Canada au www.ec.gc.ca/nopp/metals/francais/index.cfm .

REMERCIEMENTS

Ce document a été rédigé par :

Peter Fowlie	Cornerstone Science
Don Hart	Beak Consultants
Richard Turle	Environnement Canada

avec l'aide de :

Patrick Finlay	Environnement Canada
Bill Blakeman	Environnement Canada
Chris Doiron	Environnement Canada

Les personnes suivantes ont fourni des commentaires et participé à la revue du document :

Paul Rochon	Environnement Canada
Liz Pastorek	Ministère de l'Environnement de l'Ontario
Mark Powell	Ministère de l'Environnement de l'Ontario
James Downie	ASL Analytical Service Laboratories Ltd.
Katherine Thomas	ASL Analytical Service Laboratories Ltd.
Allan Maynard	ASL Analytical Service Laboratories Ltd.
Charles Dumaresq	Environnement Canada
Tim Lambert	Environnement Canada
André Gautier	Environnement Canada
François Dumouchel	Environnement Canada
Michel Simard	Gouvernement du Québec
Clint Smith	Ressources naturelles Canada
Richard Strub	Environnement Canada
Tony Robles	Barrick Gold Corporation
Alan Penn	Administration régionale crie
Sam El-Gohary	Gouvernement de Terre-Neuve et du Labrador
Chung Chiu	Environnement Canada
Wo Yuen	SRC Analytical
Barry Loescher	Phillips Analytical
Walter Sencza	Battle Mountain Canada Ltd.
Robert Phillips	Cameco Corporation
Snehal Lakhani	Environnement Canada

TABLE DES MATIÈRES

Sommaire ix

1.0 Introduction 1

2.0 Méthodes axées sur la performance 3

3.0 Définitions 4

4.0 Paramètres mesurés 5

5.0 Types d'échantillons 6

6.0 Échantillonnage 7
- 6.1 Modes opératoires normalisés d'échantillonnage 8
- 6.2 Échantillons de CQ et mesures *in situ* 8
- 6.3 Emplacement 10
- 6.4 Fréquence 10
- 6.5 Manipulation et conservation des échantillons 10
- 6.6 Carnet de terrain 11
- 6.7 Volume minimal 12
- 6.8 Emballage et expédition des échantillons 12
- 6.9 Programme de contrôle de la qualité *in situ* 12

7.0 Analyses en laboratoire 13
- 7.1 Choix des méthodes d'analyse 13
- 7.2 Modes opératoires normalisés d'analyse 16
- 7.3 Programme externe de contrôle de la qualité 16
- 7.4 Programme interne de contrôle de la qualité 17
- 7.5 Objectifs de qualité des données axés sur la performance 17
- 7.6 Validation de la méthode 18

8.0 Communication des données 19

Bibliographie 20

Liste des abréviations 21

Annexe 1 Glossaire 22

Annexe 2 Renseignements habituellement inclus dans un mode opératoire normalisé (MON) d'échantillonnage 27

Annexe 3 Renseignements habituellement inclus dans un mode opératoire normalisé (MON) d'analyse 29

Annexe 4 Exemples de méthodes acceptables 32

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 Objectifs de qualité des données visés pour l'analyse des effluents de mines de métaux 2

Tableau 2 Paramètres mesurés 5

Tableau 3 Spécifications proposées pour les méthodes d'échantillonnage 9

Tableau 4 Exemple de la qualité des données d'un laboratoire 14

Tableau 5 Résumé des principes de méthodes généralement acceptées 15

SOMMAIRE

Ce document décrit les critères méthodologiques axés sur la performance pour la mise en œuvre des activités d'échantillonnage et d'analyse des effluents de mines de métaux, en application du *Règlement sur les effluents de mines de métaux* (REMM) proposé. Cette méthode axée sur la performance permet de faire un choix parmi les procédures, en autant que les objectifs de qualité des données (OQD) visés soient atteints et que la preuve puisse être faite au moyen de données d'assurance de la qualité/contrôle de la qualité (AQ/CQ) appropriées. Le document établit les OQD visés et présente des lignes directrices concernant les activités d'AQ/CQ permettant de vérifier et de rapporter la qualité des données. Il propose des techniques d'échantillonnage et d'analyse, et fournit des références à des méthodes d'analyse pertinentes permettant d'obtenir le degré souhaité de qualité des données.

Les OQD visés sont exprimés sous forme de précision et d'exactitude analytiques, de limites de détection des méthodes (LDM) et de critères d'étalonnage pour divers paramètres chimiques reliés aux effluents de mines de métaux. Ils constituent des repères pour l'évaluation de la qualité des données. Cette évaluation peut déclencher des mesures d'enquête ou correctrices et, le cas échéant, signaler aux utilisateurs les données de qualité inférieure dont il faut tenir compte.

Le document examine les techniques d'échantillonnage en ce qui a trait aux points et fréquences de prélèvement, aux volumes des échantillons, aux contenants, aux agents de conservation, aux temps de rétention de même qu'aux échantillons de CQ *in situ*. On recommande l'utilisation de modes opératoires normalisés (MON) pour l'échantillonnage et on indique les renseignements qui y sont généralement inclus. L'importance de mettre par écrit les étapes de l'échantillonnage est soulignée, et des conseils sont donnés au sujet de l'utilisation des carnets de terrain, de l'étiquetage des échantillons, des dossiers d'expédition et de garde et de la déclaration des renseignements reliés à l'échantillonnage.

Pour ce qui est des techniques d'analyse, on examine la préparation des échantillons, les principes des méthodes et les échantillons de CQ en laboratoire. On recommande l'utilisation de MON pour les analyses et on indique les renseignements qui y sont généralement inclus. On discute la validation des méthodes et on recommande l'utilisation de méthodes validées. On fournit des conseils sur les divers volets des programmes internes et externes de CQ pour s'assurer que les OQD soient atteints et que la qualité des données puisse être vérifiée. On présente les divers éléments d'un compte rendu complet des données, on examine la question de l'accréditation des laboratoires dans l'optique des programmes externes de CQ, et on recommande le recours à des laboratoires accrédités.

1.0 INTRODUCTION

Le présent document a pour but de décrire les critères méthodologiques axés sur la performance pour la mise en œuvre des activités liées à l'échantillonnage et à l'analyse des effluents de mines de métaux, conformément au *Règlement sur les effluents de mines de métaux* (REMM) devant être adopté par Environnement Canada en vertu de la *Loi sur les pêches*. On y retrouve des objectifs de qualité des données (OQD), des critères d'assurance de la qualité et de contrôle de la qualité (AQ/CQ), ainsi que des exemples de méthodes d'analyse acceptables. Le document fournit des conseils axés sur la performance permettant de faire un choix parmi les procédures, des exemples d'objectifs à atteindre et des suggestions pour la bonne marche du processus. Il est destiné aux exploitants de mines et à leur personnel d'exploitation et de protection de l'environnement, au personnel d'inspection et d'application de la loi d'Environnement Canada ainsi qu'aux membres des organismes provinciaux de protection de l'environnement et des offices territoriaux des eaux.

Ce document ne porte pas sur les études de suivi de la qualité de l'eau dans le milieu récepteur. Les procédures et méthodes recommandées pour le suivi de la qualité de l'eau dans le milieu récepteur sont présentées dans le *Guide pour l'étude du suivi des effets sur l'environnement par les mines de métaux* publié par Environnement Canada.

Les méthodes d'échantillonnage et d'analyse proposées dans le document ne devraient pas être considérées comme restrictives, mais plutôt comme des méthodes à utiliser lorsqu'il n'y a aucune raison majeure d'en employer d'autres. Si la gamme de possibilités pouvait être ramenée à un petit nombre de méthodes fiables, on obtiendrait sans aucun doute des données plus facilement comparables.

L'approche axée sur la performance permet aux organisations d'adopter la méthode qui leur convient le mieux. Toutefois, les options « choisies » devraient être documentées et intitulées « méthodes d'analyse » ou « modes opératoires normalisés » et être utilisées de façon uniforme. Elles devraient pouvoir être examinées sur demande par un inspecteur en vertu de la *Loi sur les pêches* ou de toute autre loi fédérale, provinciale ou territoriale.

Les méthodes d'analyse doivent être utilisées par les industries réglementées et leurs laboratoires afin de fournir des données conformes aux exigences du REMM proposé. Certains paramètres chimiques sont réglementés, et les limites de leurs concentrations sont spécifiées dans le règlement proposé, alors que d'autres sont des paramètres de caractérisation. Ces derniers ne sont visés par aucune limite réglementaire. Le tableau 1 présente les OQD visés pour les analyses.

Tableau 1 Objectifs de qualité des données visés pour l'analyse des effluents de mines de métaux

Paramètre chimique	Précision	Exactitude	LDM[4]
Arsenic[1]	10 % (ETR)[2]	100 ± 10 %[3]	0,01 mg/L
Cuivre[1]	10 % (ETR)	100 ± 10 %	0,01 mg/L
Plomb[1]	10 % (ETR)	100 ± 10 %	0,03 mg/L
Nickel[1]	10 % (ETR)	100 ± 10 %	0,02 mg/L
Zinc[1]	10 % (ETR)	100 ± 10 %	0,01 mg/L
Total des solides en suspension[1]	15 % (ETR)	100 ± 15 %	2 mg/L
^{226}Radium (total)[1]	10 % (ETR)	100 ± 10 %	0,01 Bq/L
Cyanures totaux[1]	10 % (ETR)	100 ± 10 %	0,01 mg/L
pH[1]	0,1 unité de pH	0,1 unité de pH	s. o.
Aluminum	10 % (ETR)	100 ± 10 %	0,03 mg/L
Cadmium	10 % (ETR)	100 ± 10 %	0,002 mg/L
Fer	10 % (ETR)	100 ± 10 %	0,02 mg/L
Manganèse	10 % (ETR)	100 ± 10 %	0,05 mg/L
Molybdène	10 % (ETR)	100 ± 10 %	0,02 mg/L
Mercure	10 % (ETR)	100 ± 10 %	0,0001 mg/L
Sélénium	10 % (ETR)	100 ± 10 %	0,005 mg/L
Uranium	10 % (ETR)	100 ± 10 %	0,02 mg/L
Fluorures	10 % (ETR)	100 ± 10 %	0,1 mg/L
Azote ammoniacal total	10 % (ETR)	100 ± 10 %	0,25 mg/L
Nitrates+ Nitrites	10 % (ETR)	100 ± 10 %	0,25 mg/L
Phosphore total	10 % (ETR)	100 ± 10 %	0,1 mg/L
Chlorures	10 % (ETR)	100 ± 10 %	2,0 mg/L
Sulfates	10 % (ETR)	100 ± 10 %	5,0 mg/L
Calcium	10 % (ETR)	100 ± 10 %	0,2 mg/L
Magnésium	10 % (ETR)	100 ± 10 %	0,05 mg/L
Potassium	10 % (ETR)	100 ± 10 %	1,0 mg/L
Sodium	10 % (ETR)	100 ± 10 %	0,1 mg/L
Conductivité	10 % (ETR)	100 ± 10 %	5 µS/cm
Dureté	10 % (ETR)	100 ± 10 %	1,0 mg/L
Alcalinité	10 % (ETR)	100 ± 10 %	1,0 mg/L
Acidité	10 % (ETR)	100 ± 10 %	1,0 mg/L

NOTES :

(1) Substance nocive désignée en application du REMM proposé; les autres sont des paramètres de caractérisation seulement.

(2) Écart-type relatif à des concentrations de 10 x LDM (limite de détection de la méthode).

(3) Taux de récupération de la substance à analyser à des concentrations d'au moins 10 x LDM.

(4) Les exploitations minières participant au programme SMID doivent atteindre les LDM visées du SMID si ces valeurs sont inférieures à celles du tableau 1.

s. o. : sans objet.

2.0 MÉTHODES AXÉES SUR LA PERFORMANCE

Une méthode axée sur la performance établit les objectifs de qualité des données (OQD) à atteindre, mais laisse aux laboratoires et à leurs clients le soin de déterminer les procédures d'analyse chimique et instrumentale à utiliser à cette fin. Les OQD et les normes de performance sont établis selon les besoins des utilisateurs finals des données. Aux fins du présent document d'orientation, les utilisateurs finals sont les sociétés réglementées, les inspecteurs d'Environnement Canada et les agents provinciaux chargés de l'application de la loi. Certains OQD prescrits peuvent prendre la forme de valeurs quantitatives et d'autres, de descriptions qualitatives. Dans les deux cas, les modes opératoires normalisés devraient donner une description de la procédure à suivre en cas de conformité ou de non-conformité aux OQD. Une définition claire des OQD facilite l'évaluation de la conformité aux critères par les sociétés ou les agents d'application de la loi, ainsi que l'acceptation des données ou les demandes de reprise d'essais.

Une méthode axée sur la performance a pour but d'offrir une souplesse raisonnable dans le choix des méthodes d'analyse et des instruments, afin de faciliter l'application de nouvelles techniques de mesure et de permettre aux analystes de modifier les méthodes en fonction des conditions réelles de l'échantillon, comme les effets de matrice, les interférences, les limites dues à la taille des échantillons, etc. Cette souplesse favorise également l'amélioration continue de la qualité des opérations de laboratoire.

Les objectifs de qualité des données et des normes de performance sont indispensables pour des raisons de méthodologie : précision, exactitude, limite de détection de la méthode (LDM) et validation de la méthode pour les types d'échantillons applicables. Chacune de ces caractéristiques exige une définition logique, uniforme et généralement acceptée, commune aux laboratoires et aux utilisateurs de données. Les résultats de qualité des données déterminés pour chacune d'elles devraient satisfaire aux exigences des spécifications de performance demandées pour l'utilisateur final des données. En cas de non-conformité aux OQD à cause de problèmes dus à certains échantillons, les résultats devraient être signalés et expliqués dans le rapport des données.

Les laboratoires doivent clairement faire la preuve qu'ils peuvent fonctionner dans le cadre d'un système axé sur la performance. À cette fin, ils peuvent s'inscrire à un programme d'accréditation conforme au Guide 25 de l'ISO/CEI, *Prescriptions générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnage et d'essais,* participer à des programmes interlaboratoires pertinents d'évaluation de la performance (EP) et utiliser un processus documenté de validation des méthodes. La norme ISO 17025 remplacera le Guide 25 de l'ISO/CEI du même nom. La norme canadienne (CAN-P-4D), qui est identique, sera disponible sur le site Web du Conseil canadien des normes (www.scc.ca).

3.0 DÉFINITIONS

Bon nombre de termes utilisés en chimie de même que pour la déclaration des données chimiques sont vaguement définis ou ont plusieurs sens possibles. Des expressions fréquentes comme « limite de détection » ou « contrôle de la qualité » ont souvent des significations très différentes d'une personne à l'autre. Il est donc important que les laboratoires, les sociétés réglementées et les agents d'application de la loi s'entendent sur un ensemble de définitions communes. On trouvera à l'annexe 1 un glossaire des termes techniques utiles pour l'application du REMM proposé.

4.0 PARAMÈTRES MESURÉS

Les paramètres reliés à l'étude de suivi ainsi qu'à la caractérisation des effluents des mines de métaux apparaissent au tableau 2. Les numéros CAS (Chemical Abstracts Service), de même que les unités de mesure à utiliser en application du REMM proposé y sont aussi présentés.

Les paramètres réglementés sont ceux que recommande le rapport final d'Évaluation des effets de l'exploitation minière sur le milieu aquatique au Canada (AQUAMIN) (30 avril 1996). Le rapport inclut la justification de ces paramètres et y définit un grand nombre de paramètres de caractérisation utiles comme traceurs dans les effluents ou comme agents modifiant la toxicité des effluents. À noter que le paramètre « matières totales en suspension » (MTS) d'AQUAMIN est l'équivalent du « total des solides en suspension » (TSS) utilisé dans le présent document et dans le REMM proposé.

À noter aussi que tous ces paramètres sont mesurés à partir de l'échantillon total non filtré. Donc, à l'exception du TSS, les résultats des analyses comprennent toutes les matières solubles et les particules. De plus, le paramètre « arsenic » inclut toutes les espèces, quelle que soit la valence, et le paramètre « cyanures » s'entend des cyanures totaux, qui comprennent tous les complexes métalliques contenant l'ion cyanure.

Tableau 2 Paramètres mesurés

Paramètre chimique	Symbole	N° CAS	Unités de mesure
Arsenic[1]	As	7440-38-2	mg/L
Cuivre[1]	Cu	7440-50-8	mg/L
Plomb[1]	Pb	7439-92-1	mg/L
Nickel[1]	Ni	7440-02-0	mg/L
Zinc[1]	Zn	7440-66-6	mg/L
Total des solides en suspension[1][2]	TSS	Aucun	mg/L
*226*Radium (total)[1]	^{226}Ra	Aucun	Bq/L
Cyanures totaux[1]	CN^-	57-12-5	mg/L
pH[1]	pH	Aucun	unités de pH
Aluminum	Al	7429-90-5	mg/L
Cadmium	Cd	7440-43-9	mg/L
Fer	Fe	7439-89-6	mg/L
Manganèse	Mn	7439-96-5	mg/L
Molybdène	Mo	7439-98-7	mg/L
Mercure	Hg	7439-97-6	mg/L
Sélénium	Se	7782-49-2	mg/L
Uranium	U	7440-61-1	mg/L
Fluorures	Fl	Aucun	mg/L
Azote ammoniacal total	Am-N	Aucun	mg/L
Nitrates+ Nitrites	N-N	Aucun	mg/L
Phosphore total	PT	7723-14-0	mg/L
Chlorures	Cl	Aucun	mg/L
Sulfates	SO_4	Aucun	mg/L
Calcium	Ca	7440-70-2	mg/L
Magnésium	Mg	7439-95-4	mg/L
Potassium	K	7440-09-7	mg/L
Sodium	Na	Aucun	mg/L
Conductivité	Cond.	Aucun	µS/cm
Dureté	Dureté	Aucun	mg/L
Alcalinité	Alc.	Aucun	mg/L
Acidité	Acidité	Aucun	mg/L

NOTES:

(1) Substance nocive désignée en application du REMM proposé; les autres sont des paramètres de caractérisation seulement.

(2) On définit le TSS comme toute matière solide retenue sur un papier filtre à pores de 1,5 micron après filtration de l'échantillon et séchage à l'étuve. Le filtre peut laisser passer des petites particules colloïdales.

5.0 TYPES D'ÉCHANTILLONS

Les critères de performance énoncés dans le présent document s'appliquent aux points de rejet finals des effluents de toutes les mines de métaux du Canada visées par le REMM proposé, dont les mines de métaux de base, de fer, d'uranium et d'or.

On échantillonnera entre autres les effluents d'eau de mine, les effluents des installations de préparation du minerai, les effluents des dépôts de stériles, les effluents des bassins ou installations de traitement, ainsi que les eaux d'infiltration et de drainage superficiel. Sont nommément exclus les échantillons d'eau servant aux opérations internes, comme les effluents des opérations unitaires, l'eau de refroidissement sans contact et l'eau recyclée, ainsi que les eaux réceptrices et celles du milieu aquatique au voisinage de la mine. Les exigences reliées au suivi de la qualité de l'eau dans le milieu récepteur sont prises en considération dans le programme d'Études de suivi des effets sur l'environnement (ESEE) pour les mines de métaux.

6.0 ÉCHANTILLONNAGE

L'échantillonnage devrait être effectué par un personnel expérimenté en la matière, dans des conditions opératoires normalisées et documentées. L'objectif de l'échantillonnage consiste à recueillir un ensemble représentatif d'échantillons pour l'analyse chimique afin d'évaluer la conformité aux limites établies par le règlement. Étant donné que les décisions ayant trait à la conformité sont basées sur l'analyse des échantillons, il est essentiel que, pour leur envoi à un laboratoire, ceux-ci soient représentatifs de l'effluent échantillonné et qu'ils soient prélevés convenablement en contrôlant la qualité.

Dans l'industrie des mines de métaux, les points de rejet finals sont souvent les exutoires des bassins à résidus miniers, où les temps de rétention se mesurent en semaines ou en mois. La composition chimique des effluents est alors souvent relativement stable, et on n'observe habituellement des changements qu'après une période de plusieurs jours ou plusieurs semaines, plutôt que de plusieurs heures ou d'une journée. Pour cette raison, un prélèvement hebdomadaire d'échantillons instantanés est considéré comme tout à fait indiqué aux fins du suivi de la conformité au REMM proposé, à condition que la preuve soit faite que le site d'échantillonnage est le point de rejet d'un bassin où le temps de rétention est suffisant pour que la qualité de l'effluent ne varie pas. L'utilisation d'échantillons instantanés permet aussi de mettre en évidence certains effets momentanés possibles dans les effluents miniers.

Les échantillons composés sont aussi jugés convenables pour l'application du REMM proposé. Ils peuvent être également prélevés à une fréquence hebdomadaire, à l'aide d'un appareil automatique d'échantillonnage (p. ex., ISCO) mélangeant les échantillons sur une période de 7 à 24 heures. Les échantillonneurs devraient être programmés pour la collecte de parties d'aliquotes égales à intervalles réguliers (p. ex., toutes les heures) pendant la période de mélange. Les échantillons composés donnent souvent une meilleure représentation de la qualité moyenne des effluents, particulièrement en présence d'effets momentanés.

En pratique, l'échantillonnage se fait souvent dans des conditions qui sont loin d'être idéales. La qualité des données obtenues est étroitement liée à l'entretien de l'équipement d'échantillonnage, ainsi qu'à la compétence et à la formation des préposés à l'échantillonnage. Beaucoup de facteurs doivent être pris en considération en vue du prélèvement d'échantillons convenables. À cause des conditions des sites, on doit souvent apporter des changements aux plans d'échantillonnage. Pour mener à bien ces opérations, il faut tenir compte des objectifs d'échantillonnage, puis consigner et déclarer aux parties concernées tout écart par rapport à ces plans, ainsi qu'en indiquer les raisons. Une bonne connaissance des principes de prélèvement d'échantillons dans l'environnement et un programme documenté de CQ permettront de résoudre la plupart des problèmes d'échantillonnage.

Même si, normalement, les échantillons provenant des rejets des mines canadiennes ne sont pas dangereux pour les préposés à l'échantillonnage, il se peut que certaines substances chimiques de procédé et quelques-uns des composants des effluents, tels que l'arsenic et le cyanure, puissent poser un danger en raison de leur concentration élevée. Comme les acides et les bases utilisés pour la conservation des échantillons sont dangereux, les préposés à l'échantillonnage devraient consulter les fiches signalétiques (FS) pour la manipulation sécuritaire de ces composés. Les sites d'échantillonnage des régions éloignées ou froides peuvent présenter des dangers. Un bon plan d'échantillonnage devrait tenir compte de toutes ces questions de sécurité et d'autres encore qui pourraient s'avérer utiles.

Parmi les problèmes de qualité les plus courants rencontrés lors de l'échantillonnage, on retrouve des erreurs d'étiquetage, l'utilisation d'une bouteille à la place d'une autre, le manque d'agents de conservation appropriés, les mauvaises conditions d'entreposage, la contamination de l'échantillon par le matériel d'échantillonnage ou d'autres sources et le dépassement du temps de conservation. Il est reconnu qu'à cause de la distance entre le point d'échantillonnage et le laboratoire, l'intervalle de temps entre l'échantillonnage et l'analyse peut dépasser la période recommandée; il faudrait alors l'indiquer dans le rapport. Le plan d'échantillonnage devrait prévoir des mesures pour chacun de ces cas.

Plusieurs sources donnent des renseignements détaillés sur l'échantillonnage, notamment le Protocole d'échantillonnage et d'analyse des eaux résiduaires industrielles et municipales du ministère de l'Environnement de l'Ontario (1994; version provisoire de 1998 disponible) et le *Multi-Media Sampling Training Course Reference Manual* (1996) de *Water Technology International*. Les préposés à l'échantillonnage peuvent aussi consulter le *Manuel d'échantillonnage sur le terrain à l'usage des inspecteurs : manuel d'échantillonnage et guide de référence à l'usage des inspecteurs d'Environnement Canada (1995)*, ainsi que le *Guide de sécurité pour les inspecteurs : guide à l'intention des inspecteurs d'Environnement Canada (1995)*.

6.1 Modes opératoires normalisés d'échantillonnage

L'échantillonnage devrait être planifié et exécuté conformément à des modes opératoires normalisés (MON) et documentés, décrivant exactement comment, où et quand prélever un échantillon, et ce qu'il faut en faire. Les MON d'échantillonnage ont pour but d'assurer l'uniformité de l'échantillonnage d'une fois à l'autre, notamment si la tâche est confiée à différentes personnes.

Un MON d'échantillonnage devrait fournir des instructions très spécifiques aux préposés à l'échantillonnage, leur indiquant où et comment prélever l'échantillon, ainsi que la façon de le conserver et de le manipuler. Les méthodes de prélèvement, de conservation et de manipulation des échantillons varient selon le paramètre mesuré (tableau 3). Le MON porte aussi sur le matériel d'échantillonnage, les échantillons de CQ *in situ*, l'étalonnage et l'utilisation de l'équipement, le transport des échantillons, leur envoi au laboratoire, ainsi que la chaîne de possession et la documentation nécessaire. Si une mine a plus d'un point de rejet d'effluents, il devrait y avoir un MON distinct ou une section distincte du MON précisant les particularités de l'échantillonnage à chacun des points de rejet, comme l'accès, la sécurité et le transport des échantillons. Les MON d'échantillonnage devraient traiter des qualifications et de la formation du personnel et indiquer les procédures de sécurité à suivre.

Bien que les MON d'échantillonnage soient nécessaires, il est cependant tout à fait acceptable qu'ils puissent faire référence à d'autres documents pour un grand nombre des points mentionnés ci-dessus. L'absence de MON d'échantillonnage entraîne souvent, avec le temps, des effets de non-uniformité liés à l'échantillonnage, surtout si le personnel change. Sans MON ou documentation équivalente, il est difficile d'améliorer le processus d'échantillonnage et de résoudre les problèmes connexes ou d'en faire la démonstration.

On trouvera à l'annexe 2 un exemple de MON d'échantillonnage.

6.2 Échantillons de CQ et mesures *in situ*

Les échantillons de CQ *in situ* sont utilisés pour déterminer s'il y a eu des erreurs au cours du processus d'échantillonnage, afin que des mesures correctrices soient prises au besoin. À noter que les échantillons de CQ *in situ* sont différents des échantillons de CQ en laboratoire, étant donné qu'ils servent à mesurer les effets dus à l'échantillonnage en plus de ceux dus au laboratoire.

Le but des échantillons de CQ *in situ* consiste à déterminer la contamination de fond et la précision de l'échantillonnage. Pour ce faire, des témoins et des échantillons en duplicata prélevés *in situ* sont utilisés. Les témoins sont préparés en obtenant de l'eau provenant du laboratoire effectuant les mesures et en l'envoyant au site d'échantillonnage, où on l'utilise avec le matériel d'échantillonnage et le conserve sur place comme il se doit. Dans la mesure du possible, les témoins devraient être traités comme de vrais échantillons.

Les échantillons en duplicata prélevés sur place sont deux échantillons distincts recueillis au même endroit et au même moment. Ils servent à évaluer l'homogénéité du flux échantillonné de même que la capacité du système d'échantillonnage à prélever des échantillons identiques d'une fois à l'autre. Un échantillon en duplicata prélevé sur place doit être un échantillon distinct prélevé à l'emplacement de l'échantillonnage, et non obtenu en divisant un échantillon unique dans deux bouteilles. Cependant, les échantillons fractionnés peuvent être utilisés pour évaluer le biais attribué au sous-échantillonnage sur place.

Au besoin, on peut aussi utiliser d'autres types d'échantillons de CQ, par exemple des échantillons enrichis sur place, pour observer la stabilité des échantillons pendant l'expédition et l'entreposage, mais il est peu probable qu'on notera des problèmes de stabilité pour les paramètres réglementés par le REMM proposé si les échantillons sont prélevés et conservés conformément aux procédures généralement acceptées.

Le nombre d'échantillons de CQ *in situ* peut être calculé à l'aide de méthodes statistiques. Toutefois, comme ces calculs sont souvent complexes, on peut utiliser des règles générales de contrôle de la qualité basées sur l'expérience. Généralement, le nombre d'échantillons de CQ *in situ* devrait représenter au moins de 5 à 10 % du nombre total d'échantillons. Ainsi, pour un ensemble annuel de 52 échantillons d'effluents finals, il devrait y avoir de 3 à 5 ensembles d'échantillons de CQ, soit environ un ensemble par trimestre. Si nécessaire, le nombre d'échantillons de CQ peut être augmenté afin d'évaluer les erreurs dues à l'échantillonnage et à l'hétérogénéité des matrices, ou de voir si le nombre total d'échantillons prélevés est faible.

Si on n'utilise pas d'échantillons de CQ *in situ*, les facteurs d'inexactitude ou d'imprécision introduits au cours du processus d'échantillonnage ne pourront être détectés, ce qui pourrait donner lieu à des erreurs dans la caractérisation de l'effluent.

Le tableau 3 propose, pour chacun des paramètres, des spécifications pour les échantillons de CQ *in situ*.

Tableau 3 Spécifications proposées pour les méthodes d'échantillonnage

Paramètre chimique	Type de bouteille	Agent de conservation	Volume type de l'échantillon	Durée maximale d'entreposage	Type d'échantillon	Échantillons de CQ prélevés *in situ*
As[1]	Verre ou plastique	HNO_3 à pH <2	100 ml	30 jours	Instantané ou composé	Témoin, duplicata
Cu[1]	Verre ou plastique	HNO_3 à pH <2	500 ml	30 jours	Instantané ou composé	Témoin, duplicata
Pb[1]	Verre ou plastique	HNO_3 à pH <2	500 ml	30 jours	Instantané ou composé	Témoin, duplicata
Ni[1]	Verre ou plastique	HNO_3 à pH <2	500 ml	30 jours	Instantané ou composé	Témoin, duplicata
Zn[1]	Verre ou plastique	HNO_3 à pH <2	500 ml	30 jours	Instantané ou composé	Témoin, duplicata
TSS[1]	Verre ou plastique	Aucun	500 ml	7 jours à 4 °C	Instantané ou composé	Témoin, duplicata
^{226}Ra[1]	Verre ou plastique	HNO_3 à pH <2	1000 ml	30 jours	Instantané ou composé	Témoin, duplicata
CN^-[1]	Verre ou plastique	NaOH à pH >12	500 ml	7 jours	Instantané ou composé	Témoin, duplicata
pH	Verre ou plastique	Aucun	100 ml	4 jours à 4 °C	Instantané ou composé	Duplicata, mesure *in situ*
Al	Verre ou plastique	HNO_3 à pH <2	500 ml	30 jours	Instantané ou composé	Témoin, duplicata
Cd	Verre ou plastique	HNO_3 à pH <2	500 ml	30 jours	Instantané ou composé	Témoin, duplicata
Fe	Verre ou plastique	HNO_3 à pH <2	500 ml	30 jours	Instantané ou composé	Témoin, duplicata
Mn	Verre ou plastique	HNO_3 à pH <2	500 ml	30 jours	Instantané ou composé	Témoin, duplicata
Mo	Verre ou plastique	HNO_3 à pH <2	500 ml	30 jours	Instantané ou composé	Témoin, duplicata
Hg	Verre à couvercle garni de plastique	HNO_3 à pH <2 et 0,5 ml $K_2Cr_2O_7$ ou BrCl	200 ml	7 jours	Instantané ou composé	Témoin, duplicata
Se	Verre ou plastique	HNO_3 à pH <2	500 ml	30 jours	Instantané ou composé	Témoin, duplicata
U	Verre ou plastique	HNO_3 à pH <2	500 ml	30 jours	Instantané ou composé	Témoin, duplicata
Fl	Verre ou plastique	Aucun	50 ml	28 jours	Instantané ou composé	Témoin, duplicata
Am-N	Verre ou plastique	H_2SO_4 to pH 1,5 à 2	100 ml	10 jours	Instantané ou composé	Témoin, duplicata
N-N	Verre ou plastique	Aucun	50 ml	5 jours	Instantané ou composé	Témoin, duplicata
PT	Verre ou plastique	H_2SO_4 to pH 1,5 à 2	75 ml	30 jours	Instantané ou composé	Témoin, duplicata
Cl	Verre ou plastique	Aucun	50 ml	28 jours	Instantané ou composé	Témoin, duplicata
SO_4	Verre ou plastique	Aucun	50 ml	28 jours	Instantané ou composé	Témoin, duplicata

Tableau 3 : Spécifications proposées pour les méthodes d'échantillonnage (suite)

Paramètre chimique	Type de bouteille	Agent de conservation	Volume type de l'échantillon	Durée maximale d'entreprosage	Type d'échantillon	Échantillons de CQ prélevés *in situ*
Ca	Verre ou plastique	Aucun	50 ml	28 jours	Instantané ou composé	Témoin, duplicata
Mg	Verre ou plastique	HNO_3 à pH <2	500 ml	30 jours	Instantané ou composé	Témoin, duplicata
K	Verre ou plastique	Aucun	50 ml	28 jours	Instantané ou composé	Témoin, duplicata
Na	Verre ou plastique	Aucun	50 ml	28 jours	Instantané ou composé	Témoin, duplicata
Conductivité	Verre ou plastique	Aucun	75 ml	4 jours	Instantané ou composé	Témoin, duplicata mesure *in situ*
Dureté	Verre ou plastique	Aucun	50 ml	28 jours	Instantané ou composé	Témoin, duplicata
Alcalinité	Verre ou plastique	Aucun	250 ml	1 jour	Instantané ou composé	Témoin, duplicata
Acidité	Verre ou plastique	Aucun	50 ml	28 jours	Instantané ou composé	Témoin, duplicata

NOTES :
On peut doser, dans un échantillon contenu dans une seule bouteille, les substances à analyser pour lesquelles les exigences concernant les bouteilles et la conservation sont les mêmes, à condition qu'on ait prélevé un volume suffisant et que les durées maximales d'entreposage soient respectées. Voir aussi la note 3 du tableau 5.
(1) Substance nocive désignée en application du REMM proposé; les autres sont des paramètres de caractérisation seulement.

Les mesures *in situ* du pH et de la conductivité peuvent être utiles pour l'assurance de la qualité. Elles sont consignées et devraient concorder de façon raisonnable avec les résultats de laboratoire. Si tel n'est pas le cas, il se pourrait qu'il y ait eu un changement dans l'échantillon avant l'analyse, une substitution des échantillons ou une erreur de transcription des données.

6.3 Emplacement

Les sites d'échantillonnage visés par le REMM proposé doivent être les points de rejet finals déterminés par le propriétaire ou l'exploitant de la mine, conformément au Règlement. **On doit prendre les mesures nécessaires pour prélever chaque fois un échantillon représentatif, de la même façon et au même endroit.** On doit choisir, comme site d'échantillonnage, l'endroit où un mélange ou une turbulence raisonnable rend possible le prélèvement d'échantillons représentatifs de toute matière solide ou flottante, ou des phases distinctes pouvant exister dans le flux échantillonné. De plus, le site doit représenter le flux dont le débit est mesuré. Ces facteurs devraient être documentés dans le MON d'échantillonnage.

6.4 Fréquence

Pour les paramètres réglementés, le REMM proposé prescrit une fréquence hebdomadaire pour l'échantillonnage et les analyses, du moins au début. Toutefois et selon les résultats obtenus, il est permis de réduire la fréquence des analyses.

6.5 Manipulation et conservation des échantillons

Les échantillons doivent être prélevés et conservés de façon à éviter leur dégradation ou leur altération. Il faut utiliser les contenants et les agents chimiques de conservation indiqués au tableau 3, entreposer et transporter les échantillons au laboratoire le plus tôt possible pour l'analyse chimique, en respectant les temps de conservation généralement acceptés.

Pour les effluents de mines de métaux, il est habituellement acceptable d'utiliser des contenants en polyéthylène haute densité, car ils sont moins coûteux que ceux en verre et moins susceptibles de se briser, surtout si les échantillons sont congelés par inadvertance. Les bouteilles de verre sont aussi acceptables. De préférence,

les bouteilles devraient être neuves et non utilisées, et leur propreté certifiée à l'achat. S'il y a lieu de réutiliser des bouteilles, elles devraient être nettoyées et leur propreté testée selon une procédure de nettoyage documentée utilisant un système de vérification basé sur le numéro de lot des bouteilles. Si des bouteilles sont réutilisées, on doit faire la preuve que les bouteilles nettoyées sont propres, en analysant les eaux de rinçage et en utilisant des témoins. Le nombre de témoins devrait équivaloir à au moins 5 % de tous les échantillons, tel qu'indiqué à la section 6.2.

Les agents chimiques de conservation devraient être ajoutés selon les besoins, de façon à ne pas diluer les échantillons, soit habituellement en quantité inférieure à 1 % du volume total de l'échantillon. Afin d'éviter l'introduction de contaminants, des produits chimiques de qualité ACS (*American Chemical Society*) ou de plus grande pureté devraient être utilisés comme agents de conservation. Les mêmes agents de conservation devraient être utilisés pour les échantillons et les témoins. En général, ces agents ne devraient pas être mis à l'avance dans les bouteilles, car, à l'état concentré, ils peuvent causer la lixiviation des métaux ou d'autres substances chimiques présents dans le plastique. Le zinc et le plomb ont déjà été utilisés comme lubrifiants pour la production et la stabilisation des bouteilles de plastique, et s'il y en a, ils peuvent passer dans l'échantillon. Les laboratoires devraient vérifier si les agents de conservation sont contaminés avant de les utiliser. De plus, les agents de conservation devraient être dilués avec de l'eau des réactifs, et les solutions, conservées au laboratoire en vue de leur analyse comme témoins de réactifs en même temps que les échantillons ordinaires.

Le plus tôt possible après leur prélèvement, les échantillons devraient généralement être réfrigérés à une température variant entre 2 °C et 10 °C pour l'expédition et l'entreposage. Cette précaution est essentielle pour le pH, les cyanures et le TSS. La mesure du pH devrait être effectuée dès que possible après l'arrivée des échantillons au laboratoire, sans jamais dépasser le temps de conservation maximal.

Certaines décisions doivent être prises au sujet des matières étrangères présentes dans l'échantillon, comme les brindilles, les matières flottantes et les matières grasses. Si l'on juge que ces matières font partie de l'échantillon, elles devraient être incluses, et le système d'échantillonnage conçu en conséquence. Dans le cas contraire, il faut l'indiquer dans le MON d'échantillonnage.

Les échantillons doivent porter une étiquette lisible indiquant la date et l'heure du prélèvement, l'emplacement ou la source de l'échantillon, s'il s'agit d'un échantillon instantané ou composé, les agents de conservation utilisés, les analyses demandées et le nom du préposé à l'échantillonnage. De plus, l'étiquette de l'échantillon doit permettre de l'identifier facilement et de le distinguer de tous les autres échantillons. Les étiquettes doivent être remplies à l'encre indélébile et être solidement fixées sur les bouteilles afin d'éviter qu'elles se détachent à cause de l'humidité ou du transport.

Si un échantillon peut servir comme pièce à conviction lors d'une enquête, de rigoureuses procédures pour la chaîne de possession sont nécessaires. Il faudra pour cela faire la preuve que les échantillons n'ont été altérés en aucun moment lors des opérations de manipulation et d'expédition, et que les personnes responsables de cet échantillon peuvent être identifiées pour chacune des étapes de l'échantillonnage et de l'analyse. Les étiquettes des échantillons, les formulaires de chaîne de possession de même que les carnets de terrain devraient être remplis correctement et lisiblement à l'encre indélébile, et le bouchon de la bouteille de l'échantillon devrait porter un sceau intact de chaîne de possession. Les personnes qui reçoivent l'échantillon devraient signer le formulaire de chaîne de possession et comprendre les procédures qui s'y rapportent. Si, dans le cadre de la chaîne de possession, les échantillons doivent être expédiés par messager, ils devront être placés dans un contenant portant un sceau de chaîne de possession dont le destinataire peut vérifier l'intégrité. Pour de plus amples détails, prière de consulter les manuels d'Environnement Canada ou des inspecteurs provinciaux.

6.6 Carnet de terrain

Le carnet de terrain est un élément essentiel du programme d'échantillonnage, car c'est une pièce fondamentale du dossier d'échantillonnage. Les renseignements inclus dans le carnet sont extrêmement utiles pour l'interprétation des données fournies subséquemment par les laboratoires. On devrait y consigner notamment toute mesure faite sur place, comme le pH ou la conductivité, les informations inscrites sur l'étiquette mentionnées plus haut, tout écart par rapport au plan d'échantillonnage et toute autre observation pertinente concernant l'échantillon ou le site d'échantillonnage. Les exigences ayant trait à la manipulation des échantillons devraient faire partie du MON d'échantillonnage et figurer dans le carnet du préposé à l'échantillonnage.

Les lacunes les plus courantes des carnets de terrain comprennent notamment le manque de notes de planification et de notes qui auraient dû être prises au moment où sont survenus des événements, les écritures non signées et non datées ainsi que l'utilisation du carnet par un trop grand nombre de personnes. Celui-ci devrait rester sous la garde du préposé à l'échantillonnage et ne

jamais être envoyé au laboratoire avec les échantillons. Par contre, des photocopies des pages pertinentes peuvent accompagner les échantillons envoyés au laboratoire si toutes les précisions n'ont pas été inscrites sur le formulaire de demande d'analyse.

6.7 Volume minimal

Le volume des échantillons est important, puisque l'échantillon prélevé doit être suffisant pour être représentatif des caractéristiques d'un rejet, comme les matières solides et flottantes. De plus, le volume des échantillons doit aussi être suffisant pour toutes les analyses chimiques requises, notamment pour les échantillons de contrôle de la qualité en laboratoire. Le tableau 3 indique quels sont les volumes d'échantillon typiques requis, mais ces valeurs devraient être confirmées au préalable par le laboratoire. Il est souvent préférable d'envoyer deux fois le volume d'échantillon requis afin de permettre les reprises d'essais et l'analyse des échantillons de contrôle de la qualité.

6.8 Emballage et expédition des échantillons

Les échantillons prélevés *in situ* devraient être envoyés rapidement et de façon sécuritaire au laboratoire. Dans tous les cas, ils devraient être emballés avec soin afin d'éviter les bris. Les contenants brisés sont dangereux pour les préposés au déballage des échantillons et occasionnent des pertes de temps et d'argent. En outre, une fuite peut rendre illisibles toutes les étiquettes d'un lot d'échantillons. Les échantillons où il faut mesurer le pH et le TSS devraient être emballés dans une glacière contenant de la glace ou des cryosacs afin de les conserver à une température fraîche durant leur transport.

Les échantillons expédiés devraient être accompagnés des formulaires de demande d'analyse ou de chaîne de possession fournis par le laboratoire qui reçoit les échantillons. Ces formulaires devraient être dûment remplis, spécifier les analyses demandées, indiquer que les échantillons ont été prélevés à des fins réglementaires et mentionner toute autre exigence particulière.

Au Canada, la *Loi sur le transport des marchandises dangereuses* (LTMD) exige que chaque envoi de matières dangereuses soit emballé convenablement et accompagné de la documentation prescrite. La conformité aux exigences de la LTMD peut être requise dans le cas des acides et des bases utilisés comme agents de conservation pour les paramètres des effluents de mines de métaux. Normalement, les échantillons destinés aux analyses peuvent être exemptés de ces exigences si le colis pèse moins de 10 kg et porte l'étiquette « Échantillons pour essais », mais les documents d'expédition doivent indiquer le nom et l'adresse de l'expéditeur. L'acide nitrique est exempté des exigences de la LTMD si sa concentration est inférieure à 20 %, ce qui est le cas pour les échantillons conservés, mais pas nécessairement pour l'agent de conservation non dilué. On peut obtenir des renseignements détaillés de Transports Canada ou d'une société d'expédition, mais il est préférable de vérifier ces informations en consultant le Règlement.

6.9 Programme de contrôle de la qualité *in situ*

Les entreprises qui prélèvent des échantillons en application du REMM proposé devraient appliquer un programme interne et documenté de contrôle de la qualité. Ce programme devrait inclure la tenue de dossiers d'échantillonnage afin que toutes les données puissent être reliées aux résultats des analyses en laboratoire de chacun des échantillons, la vérification des mesures *in situ* (p. ex., du pH ou de la conductivité) par recoupement avec les résultats obtenus en laboratoire, la prise de mesures correctrices en cas de détection de graves erreurs d'échantillonnage ou d'importants écarts entre les résultats *in situ* et ceux du laboratoire, l'entretien des équipements, ainsi que des programmes de formation et d'évaluation du personnel.

7.0 ANALYSES EN LABORATOIRE

Les analyses devraient être faites dans un laboratoire autorisé par un personnel qualifié travaillant dans des conditions vérifiées au moyen d'un programme de contrôle de la qualité et utilisant des MON documentés. L'annexe 3 présente les renseignements habituellement inclus dans le MON d'analyse. Pour les données requises en application de tout règlement fédéral ou provincial, il est recommandé de retenir les services de laboratoires accrédités conformément au Guide 25 de l'ISO/CEI.

7.1 Choix des méthodes d'analyse

La méthode axée sur la performance permet de choisir des méthodes d'analyse conformes aux objectifs de qualité des données du REMM proposé. Ces méthodes devraient satisfaire aux critères du présent document et à tout autre objectif défini par l'exploitant de la mine, par Environnement Canada et par d'autres organismes de réglementation compétents. Le directeur du projet et le laboratoire doivent confirmer que les mesures des paramètres requis seront claires et les temps de conservation respectés. Le laboratoire ainsi que la méthode d'analyse devraient être choisis avant le prélèvement des échantillons de façon à s'assurer que les exigences du laboratoire relatives aux échantillons soient respectées.

On devrait choisir des méthodes généralement acceptées et couramment utilisées dans les laboratoires du Canada. Le principe général de la méthode devrait faire l'objet d'un examen par les pairs, être amplement décrit et pouvoir se trouver facilement si des précisions sont nécessaires. Souvent, les méthodes d'analyse inédites ou internes n'ont pas de MON documenté, ne donnent pas de renseignements sur la validation et la qualité des données et sont difficiles à examiner.

Les méthodes choisies devraient mesurer de façon fiable toute concentration au voisinage des concentrations maximales autorisées par le REMM proposé, c.-à-d. toute concentration supérieure à un dixième de la concentration maximale autorisée pour un échantillon instantané. On peut atteindre les objectifs de précision et d'exactitude présentés au tableau 1 à cette concentration, qui est environ 10 fois la LDM pour les paramètres des métaux réglementés. Le tableau 4 présente un exemple de la qualité des données obtenues par un bon laboratoire.

Dans le cas des métaux, les raies d'absorption ou d'émission peuvent être sujettes à des interférences ou à des chevauchements. On devrait connaître et utiliser des facteurs de correction pour les chevauchements spectraux et inter-éléments, et consulter le manuel de l'instrument et la documentation technique pour détecter les interférences possibles.

Dans le cas du ^{226}Ra, d'autres radionucléides ou isotopes du radium peuvent causer des émissions interférentes. Si l'on utilise la méthode de l'émanation de radon, on doit prévoir un temps suffisant pour la désintégration des isotopes à courte période.

Dans le cas du TSS, un filtre à fibres de verre retenant les particules de 1,5 µm et plus doit être utilisé. Le filtre devrait être séché à 104 °C jusqu'à ce que son poids soit constant avant et après la filtration de l'échantillon.

Le pH des échantillons devrait être mesuré à l'aide d'un pH-mètre muni d'électrodes appropriées. Le papier réactif n'est pas indiqué pour la mesure du pH des échantillons, mais on peut l'utiliser pour confirmer qu'une quantité suffisante d'acide ou de base a été ajoutée afin de conserver les échantillons pour d'autres analyses. Le pH peut être mesuré sur le site d'échantillonnage, à condition d'employer des procédures adéquates d'étalonnage et de contrôle de la qualité. L'opérateur d'un appareil de surveillance en continu du pH doit vérifier les données et les consigner tous les mois.

Pour le dosage des cyanures, on fait souvent appel à une méthode colorimétrique, à une méthode à électrode spécifique et à une méthode de chromatographie d'échange d'ions. Chacune de ces méthodes est sujette à des interférences particulières, dont il faut tenir compte. Les interférences dues aux composés soufrés, aux cyanates et aux thiocyanates sont bien connues, et il existe des méthodes pour y pallier. Certains complexes métalliques difficiles à décomposer peuvent contenir du cyanure, et on a souvent recours à la digestion et à la distillation avec un acide fort pour les échantillons qui en contiennent. Étant donné que la composition chimique des effluents de chaque exploitation minière est différente, la validation devrait comprendre l'étude des interférences et faire la preuve de la capacité de la méthode à récupérer les cyanures complexes que l'on s'attend à trouver à cette exploitation minière.

Le tableau 5 présente les principes des méthodes proposées afin de fournir des données conformes aux exigences du REMM proposé. Ce tableau n'est pas exhaustif. Des exemples de méthodes acceptables figurent à l'annexe 4. Il est généralement recommandé d'employer des méthodes instrumentales plutôt que colorimétriques, car elles demandent moins de travail. Ces méthodes, ou toute autre méthode choisie par les entreprises réglementées ou leurs laboratoires, doivent être validées en vue de leur utilisation dans ces laboratoires, et le processus de validation devrait être mis par écrit.

Tableau 4 Exemple de la qualité des données d'un laboratoire

Paramètre chimique	LDM et unités	Précision (un seul laboratoire) (différence entre les échantillons en duplicata)		Exactitude (un seul laboratoire) (récupération de témoins enrichis)		Exactitude (un seul laboratoire) (récupération de la quantité rajoutée pour enrichir un échantillon)	
		Moyenne (%)	Écart-type (%)	Moyenne (%)	Écart-type (%)	Moyenne (%)	Écart-type (%)
As	0,01 mg/L	1,3	1,6	101	1,7	100	2,5
Cu	0,005 mg/L	1,4	2,0	101	1,5	100	1,7
Pb	0,005 mg/L	1,5	2,0	99,8	1,9	100	1,7
Ni	0,01 mg/L	2,2	2,3	99,9	2,0	99,7	2,4
Zn	0,01 mg/L	1,8	2,3	100	1,4	99,8	1,6
TSS	2,0 mg/L	11	11	99,1	8,9	s. o.	s. o.
^{226}Ra	0,01 Bq/L	7,1	2,8	104	6,2	s. o.	s. o.
CN^-	0,01 mg/L	6,7	5,9	93,9	7,2	99,6	4,7
pH	s. o.	0,2	0,1	100	0,3	s. o.	s. o.
Al	0,002 mg/L	1,0	1,4	101,6	2,1	101,7	2,1
Cd	0,003 mg/L	0,5	1,2	100,3	2,1	100,6	2,9
Fe	0,006 mg/L	1,1	1,8	100,8	1,7	100,2	1,4
Mn	0,001 mg/L	1,5	2,1	101	1,6	100,7	2,0
Mo	0,006 mg/L	1,2	2,4	99,8	1,7	100,3	1,6
Hg	0,00006 mg/L	1,1	1,4	101,4	2,8	100,4	2,8
Se	0,00003 mg/L	1,4	2,1	10,9	1,3	101,5	1,7
U	0,15 mg/L	s. o.	s. o.	98,6*	3,0*	99	4,0
Fl	0,488 mg/L	4,0	3,9	99	2,8	97,3	9,5
NH_3-N	0,1 mg/L N	2,5	3,7	97,6	4,7	92,7	18,3
NO_2	0,345 mg/L	1,6	2,8	103	6,7	97,5	5,2
NO_3	0,345 mg/L	3,8	4,5	98,1	3,5	97,3	4,9
PT	0,182 mg/L P	4,2	4,2	101	5,7	97,1	8,3
Cl	0,0460 mg/L	1,7	2,2	97,3	2,3	100,4	2,6
SO_4	0,907 mg/L	2,4	2,5	100,1	2,7	100	3,6
Ca	0,002 mg/L	1,1	0,9	100,8	1,6	100,4	2,1
Mg	0,0004 mg/L	1,3	1,1	101,1	1,7	101,3	2,4
K	0,236 mg/L	0,9	0,7	100,9	2,4	98,4	2,8
Na	0,050 mg/L	2,9	2,8	99,9	1,7	99,1	1,5
Conductivité	0,428 µmhos/cm	0,3	0,7	99,5	1,8	s. o.	s. o.
Dureté	3,50 mg/L $CaCO_3$	4,8	12,1	100	1,4	88,3*	19,4*
Alcalinité	5,5 mg/L $CaCO_3$	1,5	1,3	100,1	1,4	100,1*	0,2*
Acidité	3,0 mg/L $CaCO_3$	2,1*	3,3*	97,5*	3,9*	s. o.	s. o.

NOTES :

s. o. : sans objet.

La plupart des données du tableau 4 proviennent de 30 échantillons de CQ séquentiels analysés au Laboratoire de chimie environnementale du CTEU (concentrations d'environ 10 fois la LDM).

Les données de CQ du ^{226}Ra proviennent de *SRC Analytical*; elles ont été obtenues par la méthode du comptage sommaire des particules alpha.

* Valeur calculée avec moins de 30 points de données.

Tableau 5 Résumé des principes de méthodes généralement acceptées

Paramètres	Préparation de l'échantillon	Méthodes normalement acceptées	Échantillons des CQ des laboratoires
As	Digestion en milieu acide	HGAA, GFAA, ICPMS, ICP	témoin, dup., réf., enrichi
Cu	Digestion en milieu acide	AA, GFAA, ICP, ICPMS, colorimétrie	témoin, dup., réf., enrichi
Pb	Digestion en milieu acide	AA, GFAA, ICP, ICPMS, colorimétrie	témoin, dup., réf., enrichi
Ni	Digestion en milieu acide	AA, GFAA, ICP, ICPMS, colorimétrie	témoin, dup., réf., enrichi
Zn	Digestion en milieu acide	AA, GFAA, ICP, ICPMS, colorimétrie	témoin, dup., réf., enrichi
TSS		Filtrer et sécher à 104 °C[1]	témoin, dup., référence[4]
^{226}Ra	Coprécipitation avec $BaSO_4$	spectrométrie α, émanation de radon, comptage des particules α[2]	témoin, dup., réf., enrichi
CN^-	Distillation en milieu acide	colorimétrie électrode à membrane sélective chromatographie d'échange d'ions	témoin, dup., réf., enrichi
pH	Agiter à la température ambiante	pH-mètre et électrode[3]	duplicata
Al	Digestion en milieu acide	AA, GFAA, ICP, ICPMS, colorimétrie	témoin, dup., réf., enrichi
Cd	Digestion en milieu acide	AA, GFAA, ICP, ICPMS, colorimétrie	témoin, dup., réf., enrichi
Fe	Digestion en milieu acide	AA, GFAA, ICP, ICPMS, colorimétrie	témoin, dup., réf., enrichi
Mn	Digestion en milieu acide	AA, GFAA, ICP, ICPMS, colorimétrie	témoin, dup., réf., enrichi
Mo	Digestion en milieu acide	AA, GFAA, ICP, ICPMS	témoin, dup., réf., enrichi
Hg	Digestion en milieu acide	CVAA, CVAFS, HGAA, ICP, ICPMS	témoin, dup., réf., enrichi
Se	Digestion en milieu acide	HGAA, GFAA, ICP, ICPMS, colorimétrie	témoin, dup., réf., enrichi
U	Digestion en milieu acide	AA, GFAA, ICP, ICPMS, colorimétrie	témoin, dup., réf., enrichi
Fl	En fonction du système de mesure	colorimétrie, électrode à membrane sélective ou chromatographie d'échange d'ions	témoin, dup., réf., enrichi
Am-N	Distillation	colorimétrie, électrode à membrane sélective, titrage ou chromatographie d'échange d'ions	témoin, dup., réf., enrichi
$NO_3 + NO_2$	En fonction du système de mesure	colorimétrie ou chromatographie d'échange d'ions	témoin, dup., réf., enrichi
PT	Digestion avec HNO_3/H_2SO_4 5:1	colorimétrie ou ICP	témoin, dup., réf., enrichi
Cl	En fonction du système de mesure	Chromatographie d'échange d'ions, colorimétrie ou titrage	témoin, dup., réf., enrichi
SO_4	En fonction du système de mesure	Chromatographie d'échange d'ions	témoin, dup., réf., enrichi
Ca	Digestion en milieu acide	AA, ICP, ICPMS	témoin, dup., réf., enrichi
Mg	Digestion en milieu acide	AA, ICP, ICPMS	témoin, dup., réf., enrichi
K	Digestion en milieu acide	AA, ICP, ICPMS	témoin, dup., réf., enrichi
Na	Digestion en milieu acide	AA, ICP, ICPMS	témoin, dup., réf., enrichi
Conductivité	En fonction du système de mesure	Analyseur en ligne, conductivimètre	témoin, duplicata
Dureté	En fonction du système de mesure	Titrage ou calcul selon la concentration de Ca et de Mg	témoin, duplicata
Alcalinité	En fonction du système de mesure	Titrage	témoin, duplicata
Acidité	En fonction du système de mesure	Titrage	témoin, duplicata

NOTES :

(1) Utilisation d'un filtre à fibres de verre à pores de 1,5 µm.

(2) Indiqué si l'activité α totale est inférieure à la limite prévue pour le ^{226}Ra.

(3) On peut mesurer le pH à l'aide d'un analyseur en ligne pourvu que les résultats concordent avec ceux d'un échantillon instantané fractionné mensuel.

(4) On peut utiliser de la terre d'infusoires comme référence pour le TSS.

LÉGENDE :

AA	Spectrophotométrie d'absorption atomique (à flamme)
CVAA	Spectrophotométrie d'absorption atomique à vapeur froide
CVAFS	Spectrométrie par fluorescence atomique à vapeur froide
HGAA	Spectrophotométrie d'absorption atomique avec génération d'hydrures
GFAA	Spectrophotométrie d'absorption atomique en four d'atomisation à tubes de graphite
ICP	Spectrométrie d'émission à plasma induit
ICPMS	Spectrométrie de masse à plasma induit
Colorimétrie	Dosage colorimétrique par voie humide
Duplicata	En double
Référence	Étalon de référence
Enrichir	Échantillon enrichi

7.2 Modes opératoires normalisés d'analyse

Les méthodes d'analyse chimique retenues devraient être mises par écrit à titre de modes opératoires normalisés (MON) au laboratoire. L'annexe 3 présente un exemple de renseignements utiles à inclure dans un MON d'analyse chimique.

7.3 Programme externe de contrôle de la qualité

Il est fortement recommandé que les laboratoires choisis pour fournir des résultats d'analyse en application d'un règlement soient accrédités pour les paramètres chimiques pertinents, conformément au Guide 25 de l'ISO/CEI. Au Canada, l'Association canadienne des laboratoires d'analyse environnementale (ACLAE) et le gouvernement du Québec administrent des programmes d'accréditation des laboratoires.

Le programme d'évaluation actuel de l'ACLAE est basé sur la norme CAN/CSA-Z753-95 – Exigences visant les compétences des laboratoires d'analyse de l'environnement, de l'Association canadienne de normalisation (ACNOR), qui a élaboré cette norme en collaboration avec l'ACLAE. Fondée sur les exigences générales du Guide 25 de l'ISO/CEI, une norme d'accréditation reconnue dans le monde entier, la norme de la ACNOR définit les exigences propres aux laboratoires de l'environnement. Elle sera révisée ou remplacée en 2000.

Ces exigences comprennent notamment un programme bien documenté d'assurance et de contrôle de la qualité (AQ/CQ), ainsi qu'une compétence démontrée en analyse d'échantillons prélevés pour l'évaluation de la performance (EP). Selon la cote obtenue lors de la vérification sur place par les évaluateurs de l'ACLAE et les résultats de l'analyse des échantillons d'EP, un laboratoire peut être accrédité pour l'analyse de certains paramètres chimiques. L'évaluation et l'accréditation sont renouvelées tous les deux ans.

Les clients des laboratoires devraient vérifier si ces derniers sont accrédités pour les paramètres chimiques d'intérêt. Des renseignements concernant l'accréditation sont disponibles sur le site Web du Conseil canadien des normes (www.scc.ca/certific/labs.html).

Les laboratoires fournissant des résultats d'analyse en vertu du REMM proposé devraient être en mesure de faire la preuve de leur compétence en analysant des échantillons d'EP, s'il en existe, pour les paramètres d'intérêt. L'ACLAE fournit des échantillons d'EP valables pour tous les paramètres visés par le REMM proposé, à l'exception du ^{226}Ra. Les résultats d'analyse des échantillons d'EP devraient pouvoir être disponibles sur demande aux agents d'application de la loi ainsi qu'aux directeurs de programme. Les mesures correctrices prises pour combler les lacunes relevées par le programme d'EP doivent être documentées.

Pour de plus amples informations sur le programme d'accréditation de l'ACLAE, prière de communiquer avec :

Association canadienne des laboratoires d'analyse environnementale
265, avenue Carling, pièce 300
Ottawa, (Ontario) K1S 2E1
Téléphone : (613) 233-5300
www.caeal.ca

Au Québec, le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec s'occupe de l'accréditation des laboratoires privés, municipaux et institutionnels, en vertu du règlement provincial. Ce programme d'accréditation est fondé sur le pouvoir conféré au Ministre en vertu de l'article 118.6 de la *Loi sur la qualité de l'environnement du Québec* (L.R.Q., chap. Q-2).

Le Programme d'accréditation des laboratoires d'analyse environnementale (PALAE) comprend un ensemble de normes et d'exigences régissant les procédures d'assurance de la qualité des laboratoires. Ce programme a été créé en 1984 pour garantir la qualité des analyses effectuées par les laboratoires accrédités pour la surveillance de l'eau potable, de l'eau souterraine, des eaux usées industrielles et municipales, des boues des stations d'épuration des eaux, du sol contaminé, des déchets dangereux, des graisses et des huiles usées, ainsi que des émissions atmosphériques. L'objectif du programme consiste à garantir et à maintenir des niveaux suffisamment élevés de qualité analytique de manière à ce que les clients puissent utiliser avec confiance les résultats fournis par ces laboratoires.

Le PALAE assure la fiabilité des résultats d'analyses fournis par les laboratoires accrédités. Il utilise surtout des « évaluations de la performance » permettant de vérifier la capacité analytique des laboratoires accrédités à l'aide d'échantillons de contrôle de la qualité ou de matériaux de référence. En outre, les laboratoires sont soumis à des vérifications portant sur l'application des procédures de gestion et d'assurance de la qualité.

Pour de plus amples informations sur ce programme d'accréditation, prière de s'adresser à :

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
Service de l'accréditation
360, rue Franquet, bureau 40
Sainte-Foy (Québec) G1P 4N3
Téléphone : (418) 646-6898
www.menv.gouv.qc.ca/ceaeq/index.htm

7.4 Programme interne de contrôle de la qualité

Les laboratoires fournissant des résultats d'analyse en vertu du REMM proposé devraient utiliser un programme interne documenté de contrôle de la qualité. Ce programme devrait notamment inclure des calendriers d'étalonnage, l'utilisation d'échantillons de contrôle de la qualité, des spécifications de contrôle bien établies et des mesures correctrices en cas de non-conformité, des procédures de validation des données, l'entretien du matériel, ainsi que des programmes de formation et d'évaluation du personnel. Des conseils sur le contrôle interne de la qualité sont présentés dans le Guide 25 de l'ISO/CEI et dans le document CAN/CSA-Z753-95. Voir aussi *Quality Assurance of Chemical Measurements*, de John K. Taylor (1987).

7.5 Objectifs de qualité des données axés sur la performance

Les OQD axés sur la performance peuvent avoir trait à la limite de détection de la méthode, à la précision, à l'exactitude, aux critères d'étalonnage, ainsi qu'au type des échantillons de contrôle de la qualité et à la fréquence des prélèvements. Le tableau 1 propose des valeurs pour les OQD. Les laboratoires fournissant des données en vertu du REMM proposé devraient être en mesure de produire un rapport semblable à celui figurant au tableau 4.

La *limite de détection de la méthode* (LDM) est définie comme étant la concentration la plus faible qu'il est possible de mesurer à partir d'une concentration nulle avec un intervalle de confiance de 99 %. Elle est calculée en analysant au moins 7 échantillons successifs de solutions étalons de faible concentration et en déterminant leur niveau de confiance à 99 %. Pour de bons exemples de calcul de la LDM, consulter le programme SMID de l'Ontario ainsi que le manuel *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* de l'AWWA. Les LDM des laboratoires devraient être environ 10 fois plus faibles que les limites des rejets prescrites par le règlement.

La *précision*, habituellement exprimée en écart-type, est le degré de concordance entre des analyses répétées d'un même échantillon. C'est un paramètre mesurable et vérifiable qui reflète les erreurs aléatoires. Elle peut être subdivisée en deux autres notions : la répétabilité et la reproductibilité. La répétabilité est l'étroitesse de la concordance entre des mesures successives d'un même paramètre, effectuées dans les mêmes conditions. Elle correspond à l'écart-type obtenu pour une même série d'analyses (précision dans une même série). La reproductibilité est l'étroitesse de la concordance entre les résultats des mesures d'un même paramètre, effectuées dans des conditions variables. Elle correspond à l'écart-type obtenu par la mesure d'un même échantillon lors de séries d'analyses différentes (précision d'une série à l'autre). Cette notion englobe la variabilité due à des étalonnages effectués à des jours différents, la dérive des instruments et beaucoup d'autres facteurs.

Aux fins du REMM proposé, on devrait utiliser la reproductibilité, ou la variabilité d'une journée à l'autre, pour déterminer la précision. Cette dernière doit être calculée en appliquant intégralement la méthode d'analyse à des portions aliquotes de l'échantillon. Un laboratoire doit pouvoir surveiller et déclarer son niveau de précision en utilisant des données récentes obtenues pendant une période de plusieurs jours. Pour des concentrations supérieures à 10 fois la LDM, la variation de la précision ne devrait pas dépasser 10 % pour les métaux, le radium et les cyanures, et 15 % pour le TSS. Quant au pH, la précision devrait être de ± 0,1 unité de pH ou moins.

L'*exactitude* est la justesse ou l'étroitesse d'une mesure par rapport à la valeur réelle d'un paramètre de l'échantillon. Elle est mesurée en pourcentage de récupération de concentrations connues, comme celles de matériaux de référence certifiés, d'échantillons enrichis ou d'échantillons de référence préparés par le laboratoire et analysés comme des échantillons.

Le *biais* est une erreur systématique du système de mesure donnant lieu à des résultats trop élevés ou trop faibles. Cette erreur apparaît habituellement dans la mesure de l'exactitude, bien que l'on puisse détecter certaines erreurs systématiques en mesurant la précision. Le biais peut être dû à un certain nombre de facteurs, dont la contamination, les pertes mécaniques, l'interférence spectrale, les erreurs d'étalonnage ou l'influence d'opérateurs différents. De plus, les procédures utilisées pour tenir compte des témoins peuvent introduire d'autres biais. Le cas échéant, il faut noter ces procédures dans les rapports de données ainsi que la valeur des témoins.

Les données seront jugées exactes ou inexactes en fonction de leur utilisation finale. Des erreurs variant entre 10 et 20 % sont souvent considérées acceptables pour les données environnementales. Un laboratoire doit surveiller et déclarer son niveau d'exactitude en utilisant des données récentes obtenues pendant une période de plusieurs jours. Pour des concentrations supérieures à 10 fois la LDM, la variation de l'exactitude ne devrait pas dépasser 10 % pour les métaux, le radium et les cyanures, et 15 % pour le TSS. Quant au pH, son exactitude devrait être de ± 0,1 ou moins.

Les *critères* (procédures) *d'étalonnage* ici présentés devraient être respectés sauf si d'autres méthodes actuellement accréditées conformément au Guide 25 de l'ISO/CEI sont employées.

Pour l'arsenic, les métaux et les cyanures, chaque jour où des analyses sont effectuées, le laboratoire doit préparer une courbe d'étalonnage en utilisant des solutions étalons d'au moins 3 concentrations différentes et un témoin. Pour la mesure, les concentrations des substances à analyser dans les solutions étalons devraient se situer dans la plage prévue des concentrations des échantillons. La concentration de la solution étalon la plus diluée ne devrait pas être supérieure à 10 fois la LDM. Pour la mesure, la matrice chimique des solutions étalons devrait être semblable à celle des échantillons préparés. L'uniformité de la valeur de chaque solution étalon devrait être vérifiée à l'aide d'un étalon de contrôle provenant d'une source distincte. La concentration des échantillons doit se situer dans la plage d'étalonnage de l'instrument.

Pour le radium, au début et à la fin de chaque cycle de comptage, les taux de comptage et l'efficacité du compteur ou du spectromètre devraient être vérifiés à l'aide d'une source étalon de ^{226}Ra. Pour la mesure, la matrice physique de la source étalon devrait être semblable à celle des échantillons préparés.

Pour le TSS, les balances de précision doivent être vérifiées quotidiennement à l'aide de poids de contrôle retraçables et en prenant soin d'inscrire les résultats au registre tenu à cette fin. Les balances doivent être inspectées par des personnes qualifiées et entretenues au besoin, au moins une fois par année.

Pour le pH, l'étalonnage doit être effectué avec des solutions tampons à pH certifié (p. ex., des solutions du NIST retraçables) et dont les valeurs se situent de part et d'autre du pH des échantillons. Un essai devrait être fait avec une solution tampon de contrôle ayant une valeur de pH différente de celle des solutions tampons d'étalonnage afin de s'assurer de la qualité de la solution étalon primaire servant à étalonner le compteur de pH.

Pour toutes les analyses, la solution étalon devrait être vérifiée quotidiennement à l'aide d'un étalon de contrôle préparé indépendamment de la solution étalon. La concentration de la solution étalon la plus diluée ne devrait pas être supérieure à 10 fois la LDM.

Les *échantillons de contrôle de la qualité* (CQ) en laboratoire ont une composition connue ou définie, et sont traités comme des échantillons à analyser en appliquant intégralement la méthode utilisée. Ces échantillons devraient comprendre :

- des témoins – l'analyse de l'eau désionisée afin de s'assurer qu'il n'y a pas de contamination due à la procédure du laboratoire;
- des échantillons répétés – l'analyse répétée d'un échantillon homogène afin d'établir la précision de la méthode;
- des échantillons enrichis – des échantillons répétés enrichis par une quantité connue de solution étalon mère afin d'établir la précision et l'exactitude de la méthode et de détecter la présence d'interférences, le cas échéant;
- des matériaux de référence – un matériau de référence provenant du *National Institute of Standards and Technology* (NIST) ou un autre matériau de référence certifié afin d'établir l'exactitude de la méthode.

Tous les échantillons de CQ en laboratoire devraient être analysés régulièrement. Les résultats devraient être comparés aux OQD et servir à signaler les échantillons dont les résultats ne sont pas conformes aux OQD. Au moins 10 % des échantillons analysés devraient permettre de contrôler la qualité. Des registres de la qualité devraient être conservés pour fins d'inspection. Les graphiques de contrôle sont une forme très utile de registre de la qualité.

7.6 Validation de la méthode

Avant d'analyser les échantillons, le laboratoire devrait faire la preuve que les méthodes d'analyse choisies peuvent fournir des données valables dans des conditions pratiques. Le laboratoire devrait avoir un processus de validation des méthodes et des données démontrant que la validation a été effectuée et que les méthodes choisies peuvent être conformes aux OQD.

L'incertitude des résultats, les limites de détection, la sélectivité de l'analyse et la robustesse de la méthode d'analyse appliquée par différents employés devraient être vérifiées et documentées. Les techniques de validation comprennent l'obtention de résultats pour des substances certifiées ou d'autres substances de référence, la comparaison des résultats avec les données obtenues par d'autres méthodes, les comparaisons interlaboratoires de données, l'évaluation systématique de facteurs pouvant influer sur les résultats et le calcul de l'incertitude fondé sur l'exactitude et la précision. On doit aussi tenir compte de l'influence de facteurs instrumentaux, humains et environnementaux.

La validation de la méthode devrait être documentée dans un rapport indiquant que cette dernière est convenable pour l'analyse d'échantillons d'effluents miniers.

8.0 COMMUNICATION DES DONNÉES

Les résultats des analyses chimiques devraient être communiqués à l'entreprise réglementée dans un délai convenu par toutes les parties. La présentation des données devrait être exacte, claire, sans ambiguïté et objective, conformément aux instructions reçues, lesquelles devraient clairement réfléter toutes les exigences réglementaires applicables. Les résultats doivent être présentés comme un rapport d'essai ou d'analyse et inclure toutes les données nécessaires pour en évaluer la validité. Le rapport devrait comporter les éléments suivants :

- titre (p. ex., rapport d'essai, rapport d'analyse, rapport de qualité);
- nom, adresse et emplacement du laboratoire, et lieu des essais;
- code d'identification unique du rapport permettant de le retracer facilement (numéro de série, numéro de groupe, etc.);
- nom et adresse du client;
- identification ou description de l'échantillon analysé;
- état de l'échantillon (pas d'agent de conservation, bouteille qui coule, etc.);
- date de réception de l'échantillon et date du rapport;
- nom de la méthode d'analyse et description de tout essai non normalisé;
- date du prélèvement et méthode d'échantillonnage (échantillon instantané, échantillon composé pondéré en fonction du temps, etc.);
- écarts par rapport à la méthode d'essai habituelle (filtration, ajustement du pH, ajout d'un étalon, etc.);
- résultats d'analyse exprimés en unités clairement indiquées;
- mention de l'utilisation de témoins pour corriger les résultats;
- données sur le contrôle de la qualité en laboratoire et *in situ*;
- signaux d'alerte indiquant qu'un échantillon n'est pas conforme aux OQD ou à d'autres essais de CQ (échantillon de taille insuffisante, etc.);
- signature de la personne responsable et date de l'autorisation;
- nom de tous les sous-traitants, s'il en est;
- mises à jour ou corrections des rapports, clairement indiquées;
- avis au client si de nouvelles données invalident des rapports déjà produits.

Les valeurs inférieures à la limite de détection de la méthode d'analyse devraient être clairement indiquées en même temps que la LDM pour l'échantillon.

Des renseignements sur l'échantillonnage devraient accompagner les résultats de laboratoire et être inclus dans les rapports présentés aux organismes de réglementation par l'entreprise réglementée. Ces renseignements devraient indiquer au moins quand, où et comment les échantillons ont été prélevés, et, au besoin, les MON utilisés. Ils devraient inclure toutes les analyses de qualité des données fondées sur l'examen des données de CQ *in situ* et sur les registres d'échantillonnage, et indiquer le nom d'une personne-ressource de l'entreprise pouvant répondre, au besoin, aux demandes de renseignements supplémentaires sur l'échantillonnage.

BIBLIOGRAPHIE

Association canadienne de normalisation, 1995. Exigences visant les compétences des laboratoires d'analyse environnementale, CAN/CSA-Z753-95. Ce document peut être obtenu de l'Association canadienne de normalisation, 178 Rexdale Boulevard, Toronto (Ontario) M9W 1R3.

AWWA, AHPA et WEF, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (20e édition).

Cothern, C. Richard et Paul A. Rebers (éditeurs), 1990. Radon, Radium and Uranium in Drinking Water. Lewis Publishers Inc.

Environnement Canada, 1995. Guide de sécurité pour les inspecteurs : guide à l'intention des inspecteurs d'Environnement Canada. ISBN 0-662-23533-9 (1ère édition).

Environnement Canada, 1995. Manuel d'échantillonnage sur le terrain à l'usage des inspecteurs : manuel d'échantillonnage et guide de référence à l'usage des inspecteurs d'Environnement Canada. ISBN 0-662-23513-4 (1ère édition).

Environnement Canada, 2001. Guide pour l'étude du suivi des effets sur l'environnement par les mines de métaux, avril 2001 (1ère version).

Groupes de travail 7 et 8 d'AQUAMIN, 30 avril 1996. Évaluation des effets de l'exploitation minière sur le milieu aquatique au Canada. Rapport final, préparé par le Groupe directeur d'AQUAMIN.

ISO/CEI Guide 25 et norme 17025. Pour les obtenir, s'adresser au Conseil canadien des normes , 45, rue O'Connor, Suite 1200, Ottawa (Ontario) K1P 6N7, ou visiter le site Web du Conseil (www.scc.ca).

Keith, Lawrence H., 1991. Environmental Sampling and Analysis : A Practical Guide. Lewis Publishers Inc.

Ministère de l'Environnement et de l'Energie de l'Ontario, août 1994. Protocol for the Sampling and Analysis of Industrial/Municipal Wastewater. ISBN 0-7778-1880-9. Toronto : Queen's Printer. (Une version provisoire de 1998 peut aussi être obtenue auprès du ministère ontarien de l'Environnement.)

Taylor, John K., 1987. Quality Assurance of Chemical Measurements, Lewis Publishers Inc.

Water Technology International, 1996. Multi-Media Sampling Training Course Reference Manual. Préparé pour le Bureau de l'application de la loi d'Environnement Canada.

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AA	Spectrophotométrie d'absorption atomique
ACLAE	Association canadienne des laboratoires d'analyse environnementale
ACNOR	Association canadienne de normalisation
ACS	*American Chemical Society*
AQ/CQ	Assurance de la qualité/contrôle de la qualité
AQUAMIN	Évaluation des effets de l'exploitation minière sur le milieu aquatique au Canada
AWWA	*American Water Works Association*
CCN	Conseil canadien des normes
CNRC	Conseil national de recherches du Canada
CVAA	Spectrophotométrie d'absorption atomique à vapeur froide
CVADFS	Spectrométrie par fluorescence atomique à vapeur froide
EP	Évaluation de la performance
ETR	Écart-type relatif
FRR	Facteur de réponse relative
FS	Fiche signalétique
GFAA	Spectrophotométrie d'absorption atomique en four d'atomisation à tubes de graphite
HDPE	Polyéthylène haute densité
HGAA	Spectrophotométrie d'absorption atomique à formation d'hydrures
ICP	Spectrométrie d'émission à plasma induit
ICPMS	Spectrométrie de masse à plasma induit
INRE	Institut national de recherche sur les eaux
ISCO	*ISCO Inc.*, Environmental Division, Lincoln, NE
ISO	Organisation internationale de normalisation
LDM	Limite de détection de la méthode
LTMD	*Loi sur le transport des marchandises dangereuses*
MON	Mode opératoire normalisé
MTS	Matières totales en suspension (= TSS)
NIST	*National Institute of Standards and Technology*
OQD	Objectif de qualité des données
REMM	*Règlement sur les effluents des mines de métaux*
SIE	Suivi des incidences environnementales
SMID	Stratégie municipale et industrielle de dépollution
SRC	*Saskatchewan Research Council*
TSS	Total des solides en suspension (= MTS)
WEF	*Water Environment Federation*
WTI	*Wastewater Technology Institute*

ANNEXE 1 GLOSSAIRE

Acceptable	Cote d'évaluation indiquant que le laboratoire faisant l'objet d'une vérification se conforme aux directives de cet exercice et satisfait à toutes les exigences des essais.
Analyse des échantillons	Toutes les procédures appliquées aux échantillons et aux solutions étalons après la préparation des échantillons, notamment toute altération chimique et mesure subséquente.
Analyste	Personne qualifiée chargée des travaux d'analyse et d'établissement de rapports sur les essais, conformément aux procédures actuelles acceptées.
Assurance de la qualité (AQ)	Système intégré d'activités internes et externes de planification, de contrôle, d'évaluation, d'information et d'amélioration concernant la qualité ayant pour but d'assurer que les données répondent aux besoins des utilisateurs.
Cas de non-conformité	Éléments, activités, données ou substitutions liés à l'analyse et qui donnent lieu à des écarts par rapport aux résultats prévus ou aux procédures.
Chaîne de possession	Série de signatures ou de codes d'identification des responsables du contenu et de la sécurité des renseignements, des échantillons ou d'autres matériels.
Chiffres significatifs	Nombre de chiffres jugé statistiquement important pour représenter une quantité.
Conditions d'entreposage	Conditions se rapportant à l'intégrité de l'échantillon pendant son transport et son entreposage en laboratoire.
Conservation chimique	Manipulation chimique appropriée d'un échantillon qui facilite la conservation optimale du paramètre d'intérêt de la substance à analyser.
Conservation de l'échantillon	Traitements physiques ou chimiques nécessaires pour assurer et protéger l'intégrité de la substance à analyser ou du paramètre à mesurer dans un échantillon.
Contenant de l'échantillon	Récipient étanche utilisé pour recueillir un échantillon; il est spécifique à la matrice et assure la conservation sans contamination de la substance à analyser ou du paramètre à mesurer.
Courbe d'étalonnage	Représentation graphique indiquant le rapport entre la concentration de la substance à analyser et la lecture obtenue par la méthode d'analyse. Normalement, la courbe doit être établie à l'aide d'au moins 3 à 5 solutions étalons dont les concentrations couvrent une plage appropriée. On doit utiliser une solution étalon à faible concentration ne dépassant pas 10 fois la limite de détection. Au besoin, la lecture que donne un témoin de réactifs est le zéro de la courbe. Les témoins de réactifs de solutions étalons et des échantillons doivent donner la même lecture.
Documentation	Pièces pertinentes, écrites ou imprimées, qui comportent les autorisations et ou les instructions requises.
Échantillon	Fraction d'un lot ou d'une population comprenant une ou plusieurs unités.

Échantillons de référence	Échantillons, y compris les matrices enrichies, dont la teneur en substance à analyser est connue. Utilisés pour déterminer l'exactitude des analyses.
Échantillons de référence certifiés	Échantillons de référence dont les concentrations sont certifiées par un fournisseur reconnu (p. ex. le NIST, le CNRC ou l'INRE).
Échantillon de terrain répété	Échantillon de contrôle de la qualité pris au hasard pendant l'échantillonnage en prélevant un échantillon distinct, mais répété sur le site d'échantillonnage. Il sert à vérifier la répétabilité du processus d'échantillonnage. Il doit s'agir d'un échantillon tout à fait distinct prélevé à la source, et non simplement obtenu en fractionnant un seul échantillon.
Échantillon enrichi	Échantillon de contrôle auquel une quantité connue de la substance d'intérêt a été ajoutée, qui est analysé en utilisant le même matériel et la même méthode que pour l'échantillon du client. Il sert à vérifier les effets de matrice et les pertes résultant de la préparation de l'échantillon. $\%\text{ de récupération} = \frac{\text{conc. mesurée} - \text{conc. de l'éch. non enrichi}}{\text{conc. prévue de l'éch. enrichi}} \times 100$
Échantillon répété	Échantillon de contrôle de la qualité, souvent choisi au hasard dans un lot d'échantillons, qui est traité et analysé séparément, mais de la même façon que les autres échantillons, et qui sert à vérifier la précision de la méthode et l'homogénéité des échantillons.
Effluents	Aux fins du présent document, les effluents définis dans le REMM proposé comprennent les effluents d'eau de mine, des installations de préparation du minerai, des dépôts de stériles, des bassins ou installations de traitement, ainsi que les eaux d'infiltration et le drainage superficiel qui contiennent une substance nocive.
Étalon de contrôle	Étalon préparé indépendamment de la solution étalon et servant à valider cette dernière.
Étalonnage	Série d'opérations qui établit, dans des conditions spécifiées, le rapport entre les valeurs indiquées par un instrument ou un système de mesure et les valeurs correspondantes connues de la substance dosée.
Exactitude	Biais et précision d'une méthode d'analyse qui indiquent l'étroitesse d'une mesure par rapport à la valeur réelle d'un paramètre de l'échantillon.
Facteur de réponse relative (FRR)	Rapport entre les pentes des courbes d'étalonnage de la substance à analyser et de l'étalon interne correspondant (ou du substitut et de l'étalon interne correspondant). On peut tracer les courbes d'étalonnage à l'aide de deux points déterminés avec précision. Il faut que les lectures soient linéaires.
Fiche signalétique (FS)	Renseignements écrits définissant et décrivant les caractéristiques physiques et chimiques touchant la sécurité, le transport, l'incompatibilité avec d'autres matières, l'inflammabilité, l'entreposage et la manipulation d'un produit emballé.
Graphique de contrôle	Représentation graphique des résultats des essais en fonction du temps, ou séquence de mesures qui comportent des limites de contrôle et d'avertissement facilitant la détection de toute condition anormale du système.

Intervalle de confiance	Limites de confiance pour un ensemble de valeurs, calculées selon la formule suivante : $$\text{limites de confiance} = \overline{X} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$$
Intervention de l'analyste	Mesure prise par un analyste qui constitue un écart par rapport à la procédure normale de la méthode.
Laboratoire	Organisation ou partie d'une organisation qui s'occupe de l'étalonnage ou des essais.
Limite de détection	La plus faible concentration ou quantité d'un paramètre ou d'une substance à analyser qui peut être mesurée avec un niveau donné de confiance ou d'assurance de la qualité.
Limite de détection de la méthode (LDM)	La plus faible concentration à laquelle il est possible de mesurer et de distinguer statistiquement de zéro les caractéristiques physiques et chimiques réelles de la substance à analyser ou du paramètre d'intérêt à un niveau de confiance donné (habituellement 99 %).
Limites de contrôle	Limites ou combinaison de limites dont le dépassement déclenche l'intervention de l'analyste. On peut définir ces limites statistiquement, ou d'après les exigences du protocole. On peut établir des limites de contrôle pour les témoins de méthode, les étalons de contrôle, la récupération des ajouts, les échantillons répétés et les échantillons de référence.
Linéarité	Rapport entre deux variables, fonctions ou caractéristiques, représenté par une droite. On démontre souvent la linéarité par une régression linéaire avec un coefficient de variation (r^2) supérieur à 0,995.
Matériau de référence	Matériau constitué d'une ou plusieurs substances, dont les propriétés sont suffisamment bien établies pour que l'on puisse l'utiliser pour l'étalonnage des instruments et de l'équipement.
Matrice	Matière, substance, forme ou état où se trouve la substance à analyser.
Matrice enrichie	Portion aliquote d'un échantillon à laquelle on a ajouté une quantité connue de la substance à analyser.
Mesure gravimétrique	Mesure par pesée.
Mode opératoire normalisé (MON)	Document qui précise la méthode d'analyse, le protocole ou la façon de procéder; techniques et procédures détaillées prescrites, acceptées comme méthodes pour effectuer certaines tâches régulières ou répétitives.
Objectifs de qualité des données (OQD)	Critères définis préalablement relatifs à la qualité des données obtenues ou utilisées dans une étude donnée et assurant que cette qualité est suffisante pour répondre aux besoins du programme.
Paramètre	Limite, état, constante, ou caractéristique physique ou chimique définie qui décrit une variable ou un groupe de variables, et que l'on mesure.

Précision	Degré de concordance entre des analyses répétées d'un même échantillon, habituellement exprimé en écart-type. C'est un paramètre mesurable et vérifiable qui reflète les erreurs aléatoires. La précision peut être subdivisée en deux autres notions : la répétabilité et la reproductibilité. La répétabilité est l'étroitesse de la concordance entre des mesures successives d'un même paramètre, effectuées dans les mêmes conditions (dans une même série). La reproductibilité est l'étroitesse de la concordance entre les résultats des mesures d'un même paramètre, effectuées dans des conditions variables (d'une série à l'autre). La précision d'une série à l'autre comprend la variabilité due à des étalonnages effectués à des jours différents, la dérive des instruments et beaucoup d'autres facteurs.
Prélèvement d'un échantillon	Toutes les procédures appliquées à un échantillon au moment de sa collecte, y compris la filtration i) pour éliminer les matières indésirables ou ii) pour isoler l'échantillon.
Préparation de l'échantillon	Toutes les procédures appliquées à l'échantillon et aux étalons avant l'analyse.
Prétraitement de l'échantillon	Toutes les procédures appliquées à un échantillon déjà prélevé, avant sa préparation ou son analyse, y compris l'élimination des matières indésirables et de l'humidité, le sous-échantillonnage et l'homogénéisation.
Réactif	Substance ou composé utilisé pour la préparation, la conservation et l'analyse d'un échantillon ou d'un étalon.
Récupération de la quantité de substance à analyser ajoutée	Récupération de la quantité de substance à analyser ajoutée à l'échantillon avant sa préparation. Le pourcentage de récupération est calculé d'après les résultats de l'analyse de l'échantillon enrichi et non enrichi. Sert à tenir compte des effets de matrice et des pertes résultant de la préparation de l'échantillon.
Responsable de la qualité	Personne responsable et chargée de mettre en œuvre un système de contrôle de la qualité et d'en assurer l'application.
Responsable de la validation	Employé de laboratoire, souvent un surveillant, chargé de vérifier les résultats fournis par un analyste qualifié.
Seuil d'intervention	Limite ou combinaison de limites dont le dépassement déclenche l'intervention de l'analyste.
Signal d'alerte	Code, signal ou symbole utilisé pour alerter l'observateur de tout écart notable par rapport au résultat prévu ou à la méthode.
Substance à analyser	Paramètre physique ou chimique mesuré dans une analyse chimique.
Système de contrôle de la qualité	Unité ou réseau fonctionnel permettant de relier et de consigner toutes les procédures et mesures se rapportant au degré d'excellence et influant sur ce dernier.
Témoin	Valeur mesurée obtenue en l'absence de la substance à analyser ou du paramètre à mesurer. Utile pour vérifier la contamination et la pureté des réactifs et du matériel d'essai.

Témoin de méthode	Échantillon de contrôle de la qualité ne contenant pas le paramètre à mesurer ou la substance à analyser et qui fait l'objet du même protocole d'analyse que l'échantillon inconnu. Il sert à vérifier les sources possibles de contamination.
Témoin de réactifs	Échantillon de contrôle de la qualité ne contenant que les réactifs utilisés pour le protocole d'analyse. Il sert à vérifier les problèmes de contamination et la pureté.
Témoin de terrain	Échantillon de contrôle de la qualité prélevé *in situ* ou sur un site d'échantillonnage et ne contenant pas les substances à analyser ou les paramètres d'intérêt. Il sert à vérifier la contamination des échantillons pendant l'échantillonnage, la conservation, la manipulation et le transport, ainsi que la pureté des agents de conservation.
Temps de conservation	Intervalle de temps entre le prélèvement d'un échantillon et sa préparation ou son analyse, selon les besoins.
Traçabilité	Caractéristique d'un dossier, d'une méthode, d'une mesure, d'une qualification, etc., qui démontre sans ambiguïté son origine ou sa validité.
Unité	Descripteur servant à indiquer le type ou l'échelle de mesure, exprimé en chiffres, p. ex., mg/L = milligrammes par litre.
Validation	Signature et titre de l'employé de laboratoire responsable de la vérification et de la fiabilité des résultats des essais, ainsi que de la réduction au minimum des erreurs de transcription.

ANNEXE 2 RENSEIGNEMENTS HABITUELLEMENT INCLUS DANS UN MODE OPÉRATOIRE NORMALISÉ (MON) D'ÉCHANTILLONNAGE

Le MON d'échantillonnage a pour but de fournir une description du type d'échantillons à prélever, de leur emplacement et de leur nombre, ainsi que des précisions sur toutes les mesures de contrôle de la qualité, le matériel et les procédures. Il indique aussi les exigences relatives au personnel et à la formation, ainsi que les niveaux de responsabilité. De plus, le MON devrait aussi aborder les questions de sécurité qui n'ont pas été traitées dans d'autres documents, comme le plan ou le manuel de sécurité sur le terrain. Une organisation a souvent intérêt à établir un format régulier de MON.

Les renseignements suivants devraient figurer dans un MON d'échantillonnage.

Objectifs

Énoncer les objectifs et les buts du prélèvement de l'échantillon, et dire ce qu'il adviendra de l'échantillon et des résultats obtenus.

Résumé de la procédure d'échantillonnage

Décrire brièvement le ou les sites d'échantillonnage, la matrice à échantillonner, les produits chimiques à analyser, le matériel d'échantillonnage à utiliser ainsi que les procédures de CQ *in situ*. Cette section devrait être rédigée de façon qu'elle puisse être recopiée directement dans les rapports finals où une brève description de l'échantillonnage est nécessaire.

Questions de sécurité

Dresser une liste des dangers chimiques et physiques connus ainsi que des méthodes de sécurité permettant de les prévenir. Indiquer où se trouvent les FS et spécifier le matériel de protection personnelle qui peut être nécessaire.

Responsabilité

Spécifier la personne chargée de prélever l'échantillon et les qualifications nécessaires pour les préposés à l'échantillonnage. Indiquer qui a préparé et validé le plan d'échantillonnage.

Matériel et fournitures

Décrire exactement ce qu'il faut utiliser, les spécifications et la qualité de l'équipement, et le matériel à utiliser.

Indiquer où il est possible de se procurer le matériel, et fournir une liste des fournisseurs habituels. Énumérer les procédures de nettoyage et de préparation des réactifs.

Échantillonnage et taille des échantillons

Mettre par écrit la procédure exacte d'échantillonnage proposée en fournissant les renseignements suivants :

- lieu et date de l'échantillonnage;
- taille, types et nombre des contenants;
- exigences relatives aux étiquettes et à l'étiquetage;
- carnets de terrain;
- dispositifs d'échantillonnage;
- étalonnage du matériel;
- volume minimum des échantillons;
- exigences relatives aux échantillons composés;
- instructions concernant la conservation;
- procédure pour la chaîne de possession;
- instructions pour le transport;
- mesures et observations *in situ* nécessaire (température, météo, etc.).

Contrôle de la qualité

Déterminer le nombre et les types d'échantillons de CQ *in situ*, les points de prélèvement, ainsi que l'utilisation des résultats de l'analyse de ces échantillons (p. ex., pour signaler les résultats pour d'autres échantillons). Si possible, faire une liste de vérification des activités nécessaires pour assurer la qualité des échantillons.

Mesures correctrices

Mentionner tous les écarts prévus par rapport à la procédure d'échantillonnage, ou ceux observés antérieurement. On peut indiquer les mesures à prendre par les préposés à l'échantillonnage pour faire face à certains problèmes. Examiner certaines mesures que peuvent prendre les préposés à l'échantillonnage pour apporter des améliorations ou pour faire un nouvel échantillonnage si les objectifs de qualité des données *in situ* ne sont pas respectés.

Documentation nécessaire

Les registres ou carnets de terrain devraient contenir les renseignements suivants :

- nom du site;
- emplacement exact;

- conditions météorologiques;
- date et heure de l'arrivée et du départ;
- nom des personnes présentes;
- nom du préposé au prélèvement d'échantillons;
- nombre d'échantillons, date et méthode de prélèvement;
- échantillons de CQ, date et méthode de prélèvement;
- matériel d'échantillonnage, méthode et description;
- données d'étalonnage;
- aspect du point de rejet et de l'échantillon (des photos peuvent être utiles);
- mesures effectuées *in situ* (pH, température, débit);
- écarts par rapport au plan (le cas échéant);
- laboratoire choisi, date et modalités prévues pour l'envoi des échantillons;
- toute question ou préoccupation notée avant, pendant ou après l'échantillonnage;
- signature du responsable et date.

Rapport d'échantillonnage

Énumérer tout ce qu'il faut inclure dans le rapport.

Procédures de prévention de la pollution

Décrire les procédures à suivre pour l'élimination sans danger des échantillons, des réactifs, de l'eau de lavage, etc.

Procédures de décontamination et de nettoyage

Énumérer les procédures de lavage pour le matériel d'échantillonnage, ainsi que les procédures et les lieux d'entreposage.

Définitions

Définir les termes nouveaux ou susceptibles d'être mal compris, et expliquer le jargon technique utilisé.

ANNEXE 3 RENSEIGNEMENTS HABITUELLEMENT INCLUS DANS UN MODE OPÉRATOIRE NORMALISÉ (MON) D'ANALYSE

Le MON d'analyse a pour but de fournir une description des analyses à effectuer et des précisions sur toutes les mesures de contrôle de la qualité, le matériel et les procédures. Il indique aussi les exigences relatives au personnel et à la formation, ainsi que les niveaux de responsabilité. De plus, le MON devrait traiter de toutes les questions de sécurité et expliquer tous les formulaires ou feuilles de travail réguliers, ainsi que leur mode d'emploi, afin de prévenir les erreurs ou les omissions. Une organisation a souvent intérêt à établir un format régulier de MON.

Les renseignements suivants devraient figurer dans un MON d'analyse :

Portée et application

Expliquer les paramètres à analyser, les plages de concentration et à quelles matrices d'échantillons la méthode s'applique. Il peut être utile de présenter un tableau des paramètres analysés. Examiner les cas où cette méthode peut servir.

Résumé du principe de la méthode

Résumer brièvement le principe de la méthode en abordant sans s'y limiter la manipulation des échantillons, leur préparation et la méthode d'analyse. Cette section devrait être rédigée de façon à ce qu'elle puisse être copiée directement dans les rapports des données si une description de la méthode est demandée.

Questions de sécurité

Indiquer où se trouvent les fiches signalétiques (FS). Expliquer les dangers que comportent les échantillons, les substances à analyser et les réactifs (p. ex., la digestion acide en présence de cyanures peut poser des risques pour la santé).

Interférences, réduction de la contamination et limites

Décrire les interférences qui restreignent l'application de la méthode et les mesures à prendre pour limiter les erreurs causées par des interférences de nature chimique, physique ou autre. Examiner les sources possibles de contamination ou les pertes particulières à cette méthode, ainsi que les limites de la méthode, comme les interférences inévitables ou les lacunes.

Spécifications relatives à l'équipement, aux réactifs et aux fournitures

Indiquer exactement où il est possible d'acheter le matériel, ce qui a déjà été acheté, quelles sont les spécifications et pourquoi elles sont importantes. Préciser le matériel à obtenir et dire où se le procurer.

Réactifs, eau et étalons

Dresser une liste de tous les réactifs utilisés et indiquer la qualité des produits chimiques nécessaires. Inclure tous les solvants, réactifs et solutions étalons, ainsi que, au besoin, le type d'eau indiqué pour le lavage ou les dilutions. Fournir aussi toutes les instructions concernant la préparation des réactifs utilisés pour les analyses. Spécifier les exigences en matière d'étiquetage et la durée de stockage des réactifs, ainsi que les dilutions des solutions mères et des étalons de travail couramment utilisées.

Appareils et matériel

Dresser une liste complète des instruments, de la verrerie et des produits de consommation. Fournir une description complète du matériel ou des appareils utilisés, y compris le numéro des modèles ou des pièces, au besoin.

Préparation de la verrerie

Fournir une description détaillée des procédures de préparation de la verrerie, ou renvoyer à un MON de nettoyage de la verrerie.

Échantillonnage et taille des échantillons

Spécifier la méthode de conservation et d'entreposage *in situ*, ainsi que les temps de conservation, les types de contenants et tout prétraitement des échantillons comme l'agitation, l'élimination des matières indésirables, l'homogénéisation, etc. La taille des échantillons est la quantité habituelle d'échantillon prélevée; il peut s'agir d'une quantité maximale ou minimale qui peut être utilisée sans dilution ou concentration. Indiquer les modalités de l'entreposage des échantillons et de la préparation des échantillons de contrôle de la qualité. Décrire en détail les exigences concernant les bouteilles pour les échantillons et les procédures de nettoyage et de préparation, ou renvoyer à un MON de nettoyage de la verrerie.

Préparation et extraction des échantillons

Décrire la digestion, l'extraction ou tout autre traitement de l'échantillon ayant pour but de le transformer pour qu'on puisse en analyser les paramètres d'intérêt. Cette description peut être très détaillée. On devrait examiner les options que comporte la méthode et les critères établis pour leur sélection. Étant donné que l'étape de la digestion peut présenter des dangers pour l'analyste, il faudrait de nouveau les mentionner.

Analyse des échantillons

Décrire toutes les étapes de l'analyse d'un échantillon, y compris sa préparation. Discuter aussi de l'étalonnage et du contrôle de la qualité de la méthode. Les instructions portant sur le fonctionnement des instruments ou sur les procédures auxiliaires (p. ex., le nettoyage de la verrerie, ou la mise en marche des instruments) peuvent renvoyer aux instructions du fabricant.

Échantillons de contrôle de la qualité

Décrire la préparation et l'utilisation des échantillons de CQ :

- témoins de méthode;
- échantillons répétés;
- échantillons enrichis;
- matériaux de référence.

D'autres échantillons de contrôle de la qualité ou des considérations spéciales sont-ils nécessaires pour cette analyse?

Étalonnage de la méthode

Indiquer les matériaux et les concentrations servant à l'étalonnage; la plus faible concentration doit être inférieure à 10 fois la LDM. Mentionner le nombre de points d'étalonnage utilisés. Préciser la méthode d'étalonnage (instrumentale, informatique, graphique, etc.), après combien d'échantillons il faut répéter l'étalonnage, s'il faut le répéter à la fin de la série d'analyses, l'écart toléré dans les étalonnages subséquents par rapport aux valeurs initiales, la formule mathématique à utiliser et, le cas échéant, les facteurs de réponse utilisés, l'addition d'étalons internes ou externes, ainsi que l'ajout de différentes substances à analyser pour obtenir une réponse globale.

Fonctionnement des instruments et protocole de mesure

Indiquer comment les instruments utilisés sont installés ou mis en marche. Énumérer les paramètres ou les réglages de fonctionnement habituels. Le format des séries d'essais pour certaines analyses peut y être précisé. Chaque série d'essais commence habituellement par l'analyse des étalons, suivie de celle des échantillons de contrôle de la qualité et des échantillons ordinaires, qui peut être faite dans un certain ordre. Cet ordre peut être déterminé par le système d'analyse, ou comporter une certaine souplesse. Les limites de contrôle et les seuils d'intervention basés sur des données historiques devraient être indiqués. On peut renvoyer au manuel de fonctionnement de l'instrument s'il fournit des renseignements détaillés.

Calculs

Indiquer comment utiliser la courbe d'étalonnage pour calculer les valeurs des échantillons et de quelle façon déclarer les données, les valeurs des échantillons de contrôle de la qualité et les limites de détection des méthodes, et spécifier les unités à utiliser. Mentionner tous les calculs et formules nécessaires pour obtenir les données. Toutes les corrections faites pour tenir compte des témoins devraient être notées dans le rapport des données. Tous les qualificatifs accompagnant les données (p. ex., n.d., tr., faibles traces, < , etc.) devraient être définis afin qu'ils soient bien compris. Fournir aussi un exemple de l'utilisation convenable des chiffres significatifs pour l'analyse.

Limite de détection et validation de la méthode

En se fondant dans la mesure du possible sur des données historiques, déterminer la LDM, la précision des résultats pour les échantillons répétés, ainsi que le taux de récupération des étalons, des quantités de substances ajoutées et des échantillons de référence. Indiquer la moyenne et l'écart-type des récupérations de même que la performance obtenue pour cette méthode lors d'essais interlaboratoires et d'essais de certification en laboratoire. Spécifier les calculs effectués et la méthode utilisée pour déterminer la LDM.

Mesures correctrices et interventions

Indiquer tous les écarts par rapport aux pratiques acceptées ou aux conditions habituelles de manipulation et d'analyse des échantillons. Examiner sans s'y limiter l'état des contenants, la conservation et l'état des échantillons, la précision des échantillons répétés, la valeur absolue du témoin de méthode, la récupération de la quantité de substance ajoutée, les données de l'étalon de contrôle et les résultats obtenus pour les matériaux de référence externes.

Procédures de prévention de la pollution et élimination des échantillons ou des réactifs

Mentionner les procédures utilisées pour l'élimination ou la destruction sans danger des échantillons ou des réactifs. Indiquer s'il est possible de réduire au minimum les déchets et d'éviter les dommages causés à l'environnement au cours de l'analyse et de l'élimination des réactifs, des produits non durables et des échantillons.

Bibliographie

Établir la bibliographie de la méthode.

Définitions

Expliquer tous les termes se rapportant à la méthode afin que les analystes puissent bien les comprendre.

Annexes

Ajouter tous les renseignements de base pertinents.

ANNEXE 4 EXEMPLES DE MÉTHODES ACCEPTABLES

Voici une liste non exhaustive des méthodes d'analyse acceptables. Même si elles étaient à jour lorsque ce document d'orientation a été rédigé, les laboratoires doivent veiller à rester au courant des révisions futures des méthodes et des documents.

Arsenic

Méthode E3302A du ministère de l'Environnement de l'Ontario – *Determination of Arsenic, Selenium and Antimony in Liquid Industrial Wastes and Landfill Leachates by Hydride Generation – Flameless Atomic Absorption Spectrophotometry*, 12 juin 1997.

Alberta Research Council ICP-MS Method – Arsenic, 1er octobre 1996; Speciation of Arsenic (III) and (V), 1999.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20e édition. Méthode 3114. *Arsenic and Selenium by Hydride Generation/Atomic Absorption Spectrometric Method. 1998.*

MEF-MA. 200 - Mét. 1.0 : Détermination des métaux; méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon.

Métaux

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20e édition. Méthode 3120 – *Metals by Plasma Emission Spectroscopy*, 1998.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20e édition. Méthode 3111 – *Metals by Flame Atomic Absorption Spectrometry*, 1998.

Méthode E3094B du ministère de l'Environnement de l'Ontario – *Determination of Metals in Final Effluent, Industrial Waste and Landfill Leachates by Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry*, 5 juin 1997.

Alberta Research Council, A. Wittmeier et S. Wu – Metals by Inductively Coupled Argon Plasma Mass Spectrometry, 1996.

MEF-MA. 200 - Mét. 1.0 : Détermination des métaux; méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon.

Total des solides en suspension

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20e édition. Méthode 2540 D – *Total Suspended Solids Dried at 103 – 105°C, 1998.*

Alberta Research Council – Solids, Total Suspended (Gravimetric Method), 1er octobre 1996.

Méthode E3188B du ministère de l'Environnement de l'Ontario – *The Determination of Solids in Liquid Matrices by Gravimetry*, 5 juin 1997.

MEF-MA. 115 - S.S. 1.0 : Effluents - Détermination des solides en suspension totaux et volatils; méthode gravimétrique.

^{226}Radium

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19e édition. Méthode 7500 – Radium, 1995.

Méthode E3001A du ministère de l'Environnement de l'Ontario – *The Determination of Gross Alpha and Beta Activity in Water*, 10 mai 1997.

CANMET - National Uranium Tailings Program – Radioanalytical Methods Manual, NUTP-3E, ISBN 0-660-12138-7.

Cyanures

Alberta Research Council – Cyanide, Total (Automated Pyridine – Barbituric Acid Method), 1er octobre 1996.

Méthode E3015A du ministère de l'Environnement de l'Ontario – *Determination of Total Cyanide Aqueous Samples by Colourimetry*, 11 mai 1999.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20e édition. Méthode 4500 – *Cyanide, 1998.*

OI Analytical Method, Method OIA-1677: Available Cyanide by Flow Injection, Ligand Exchange, and Amperometry. USEPA, 7 juillet 1998. Federal Register (63 FR 36810).

MEF-MA. 300 - CN 1.0 : Eaux - Détermination des cyanures totaux; méthode colorimétrique automatisée avec la pyridine et l'acide barbiturique.

pH

Méthode E3218 du ministère de l'Environnement de l'Ontario - *The Determination of Conductivity, pH and Alkalinity in Water and Effluents by Potentiometry*, 12 juin 1997.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20e édition. Méthode 4500 – pH Value, 1998.

MEF-MA. 100 - pH 1.0 : Détermination du pH; méthode électrométrique.

Sélénium

Méthode E3302A du ministère de l'Environnement de l'Ontario – *Determination of Arsenic, Selenium and Antimony in Liquid Industrial Wastes and Landfill Leachates by Hydride Generation – Flameless Atomic Absorption Spectrophotometry*, 2 février 1996.

Alberta Research Council ICP-MS Method – Selenium, 1er octobre 1996.

MEF-MA. 204 - Se 1.0 : Détermination du sélénium; méthode automatisée par spectrophotométrie d'absorption atomique après digestion et formation d'hydrures.

Mercure

Méthode E3301 du ministère de l'Environnement de l'Ontario - *The Determination of Mercury in Liquid Industrial Waste, Landfill Leachate and Sewage Samples by Cold Vapour-Flameless Atomic Absorption Spectrophotometry (HYD-FAAS)*, 12 juin 1997.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20e édition. Méthode 3112 – *Metals by Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrometry, 1998.*

MEF-MA. 200 - Hg 1.0 : Détermination du mercure; méthode par spectrophotométrie d'absorption atomique, génération de vapeur.

Alberta Research Council – Ultra Trace Level Total Mercury in Waters, 1999.

Fluorures

Méthode E3369 du ministère de l'Environnement de l'Ontario - *The Determination of Fluoride in Water, Leachates and Effluents by Colourimetry*, 19 février 1998.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20e édition. Méthode 4500 – *Fluoride, 1998.*

MEF-MA. 300 - F 1.0 : Détermination des fluorures; méthode colorimétrique.

Azote ammoniacal

Méthode E3366 du ministère de l'Environnement de l'Ontario - *The Determination of Ammonia Nitrogen, Nitrite Nitrogen, Nitrite Plus Nitrate Nitrogen and Reactive Ortho-Phosphate in Water, Sewage, Leachate and Industrial Effluents by Colourimetry*, 5 juin 1997.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20e édition. Méthode 4500 – *Nitrate, 1998.*

MEF-MA. 300 – N 1.0 : Détermination de l'azote ammoniacal; méthode colorimétrique automatisée avec le salicylate de sodium.

Nitrates et nitrites

Méthode E3366 du ministère de l'Environnement de l'Ontario - *The Determination of Ammonia Nitrogen, Nitrite Nitrogen, Nitrite Plus Nitrate Nitrogen and Reactive Ortho-Phosphate in Water, Sewage, Leachate and Industrial Effluents by Colourimetry*, 5 juin 1997.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20e édition. Méthode 4500 – *Nitrate, 1998.*

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20e édition. Méthode 4500 – *Nitrite, 1998.*

MEF-MA. 315 - NO3 1.0 : Effluents - Détermination des nitrates et nitrites; méthode colorimétrique automatisée avec le sulfate d'hydrazine et le N.E.D.

Phosphore total

Méthode E3036 du ministère de l'Environnement de l'Ontario - *The Determination of Total Phosphorus in Water by Colourimetry (Dorset)*, 5 juin 1998.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20e édition. Méthode 4500 – *Phosphorus, 1998.*

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20e édition. Méthode 3120 – *Metals by Plasma Emission Spectroscopy, 1998.*

MEF-MA. 315 - P 1.0 : Effluent - Détermination du phosphore total, digestion à l'autoclave avec le persulfate; méthode colorimétrique automatisée.

Alberta Research Council – Total Phosphorus, 1er octobre 1996.

Chlorures

Méthode E3016 du ministère de l'Environnement de l'Ontario - *The Determination of Chloride in Drinking Water, Surface Water, Sewage and Industrial Waste by Colourimetry*, 21 septembre 1999.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20e édition. Méthode 4500 – *Chloride, 1998.*

MEF-MA. 300 - Ions 1.0 : Eaux - Détermination des anions; méthode par chromatographie ionique.

Sulfates

Méthode E3172 du ministère de l'Environnement de l'Ontario - *The Determination of Sulphate in Water by Automated Ion Chromatography (IC)*, 6 décembre 1999.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20e édition. Méthode 4500 – *Sulfate, 1998.*

MEF-MA. 300 - Ions 1.0 : Eaux - Détermination des anions; méthode par chromatographie ionique.

Principaux cations (Ca, Mg, K, Na)

Méthode E3217 du ministère de l'Environnement de l'Ontario - *The Determination of Cations in Water, Sewage, Health Samples, Industrial Waste and Landfill Leachates by Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS)*, 12 juin 1997.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20e édition. Méthode 4500 – *Calcium, 1998.*

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20e édition. Méthode 4500 – *Magnesium, 1998.*

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20e édition. Méthode 4500 – *Potassium, 1998.*

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20e édition. Méthode 4500 – *Sodium, 1998.*

Conductivité

Méthode E3218 du ministère de l'Environnement de l'Ontario - *The Determination of Conductivity, pH and Alkalinity in Water and Effluents by Potentiometry*, 12 janvier 2000.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20e édition. Méthode 2510 – *Conductivity, 1998.*

MEF-MA. 115 - Cond 1.0 : Effluents : Détermination de la conductivité; méthode électrométrique.

Dureté

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20e édition. Méthode 2340 – *Hardness, 1998.*

Alcalinité

Méthode E3218 du ministère de l'Environnement de l'Ontario - *The Determination of Conductivity, pH and Alkalinity in Water and Effluents by Potentiometry*, 12 janvier 2000.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20e édition. Méthode 2320 – *Alkalinity, 1998.*

Acidité

Méthode E3248 du ministère de l'Environnement de l'Ontario - *The Determination of pH and Acidity in Water by Potentiometry and Titrimetry*, 26 octobre 1999.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20e édition. Méthode 2310 – *Acidity, 1998.*